

This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

## Usage guidelines

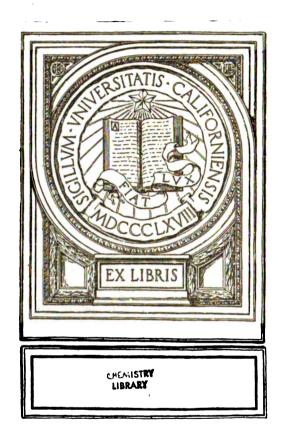
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

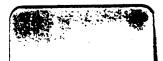
We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + Keep it legal Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

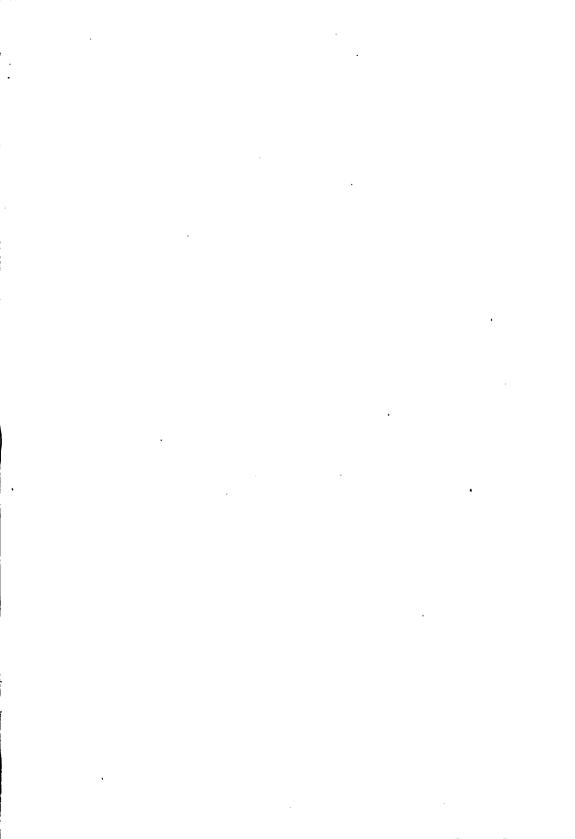
## **About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/









Digitized by Google



.

.

# GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Digitized by Google



# GAZZETTA CHIMICA

## ITALIANA

ANNO I, VOL. I-1871

PALERMO Ufficio Tipografico di Michele Amenta

1871

QDI G2 v. I CHEMISTRY LIBRARY

٨

•

te vyu Angeria

# INDICE DEGLI AUTORI

#### A

N. W.

- AARLAND G. ED E. CARSTENJEN, Elettrolisi dell'acido itaconico, 729.
- ABELIANZ, Sull'etere biclorurato, 98, 534.
- ACCHIARDI (D') A., Sopra alcuni minerali dell'Elba, 91.

- Minerali della Toscana, 523.

- Ador E., Acido tioidrobenzoico, 831.
- Acido muconico bibromurato, 532.
- E V. MEYER, Sull'acido solfoanilico, 96.
- - Trasformazione dell'acido bromobenzoico in isoftalico, 196, 436.
- - Studj sulla costituzione dei derivati bisostituiti della benzina, 598.
- E A. OPPENHEIM, Acido solfobenzoico, 407, 452.
- AGUIAR A. DE, E A. G. BAEYER, Studj sulla naftazarina, 195, 364.
  - -- -- Solventi dell' indagotina, 282, 458.
- ALBINI, Analisi della buccia e polpa dei fichi, 211.
- Allen I. F., Leghe di manganese, 169.
- ALMER A., Melituria dall'uso della trementina, 345.
  - E J. A. WALDENSTRÖM, Vedi Waldenström e Almer.
- ALSBERG M., Fabbricazione del vermiglio, 455.
- AMAGAT E. H., Variazioni del coefficiente di dilatazione dei gaz, 430.

- Compressibilità e dilatazione dei , gaz, 620, 719.

AMATO D., Acido glicosofosforico, 56.

- Azione del cianuro potassico sull'etere bicloroacetico, 690.
- B'CAMPISI, Vedi Campisi ed Amato.
- AMMAN H., Azione dell'idrogeno nascente sulla benzaldeide, 269.
- ANDREWS TH., Sul calorimetro a ghiaccio, 561.
- ANGERSTEIN E., Trasformazione dell'acido bibromoamidobenzoico in antranilico, 267.
  - Acidi bromo e bibromobenzoico, 381.
- ANGSTRÖM A. I., Sopra gli spettri dei gaz semplici, 623.

APPERT, Conservazione dei cibi, 516.

- ARMANN B KOHLRAUSCH, Vedi Kohirausch e Armann.
- ARMSTRONG H. E., Azione dell'acido solforico sugli alcaloidi, 102, 128, 207, 492.
  Formazione dei solfoacidi, 289, 291, 455, 606.
  - Azione dell'acido nitrico sull'ac. clorosolfofenico, 445.
  - Nuovo dinitrofenol, 445.
- ARTUS, Processo per argentare e dorare i fili di cotone, iana e seta, 118.
  - Metodo per apparecchiare il lievito, 118.

- Patina di guttapercha, 439. Arzruni A., Urea solfurata, 360. VI

ASCHER M., Acido biossibenzoico, 533.

- E V. MEYER, Acido benzolsolforico, 285.

#### B

BABHR-PREDARI R. B TH. PETERSEN, Vedi Petersen e Bähr-Predari. BABYER A., Sulla eliminazione dell'acqua e sulla sua importanza nella vita delle piante e nella fermentazione, 114. - Sull'acido mellitico, 198. - Sulla galleina, 366. Nuova classe di sostanze coloranti dal fenol, 447, 534, 610. BAILLOT A., Purificazione del sego e dei grassi, 562. BALLO M., Antrachinone, 79. - Idrato di solfuro di carbonio, 101, 282, 456. - Suono delle fiamme reciproche, 724. - E F. SAYOHBLYI, Vedi Sayohelyi e Ballo. BALMAIN W. H. E V. MENZIES, Conservazione e spedizione dell'acido solforico in recipienti di ferro, 125. BANNOW A., Guanidina, 105, 457. - Cianati potassici isomeri, 196. BARBAGLIA G. A., Bossina, 386. BARDY C., Sostanza colorante dalla metildifenilammina, 203. BARONE, Butirato e valerato di calce, 542. BARTH L., Trasformazioni del fenol, 106, 451. - Acido protocatetico, 532. - E C. SENHOFER, Acido disolfobenzoico ed acido diossibenzoico nuovo, 532. BASAROW, Trasformazione del cianurato potassico in farmamide, 360. BATTERSHALL J., Aldeidi del gruppo della nastalina, 603. BAUDET, Trasporto e conservazione delle carni, 562. BAUDRIMONT, Falsificazione della cocciniglia, 330. BAUDRIMONT E., Scomposizione del clorato potassico, 621. BAUER A., Lega di piombo e platino, 266, 456. Leghe, 366. BAUER M., Ricerche cristallografiche sulla Scheelite, 715.

BAUMHAUER H., Costituzione della rosanilina, 445. Azione dell'acido bromidrico sulla \_ mononitronaftalina, 725. - Punto di solidificazione del bromo, 725. BAYER A. G., Sopra un omologo della cianetina, 186. - E A. DE AGUIAR, Vedi de Aguiar e Baver. BAYER K. L. Indio, 559. BÉCHAMP A., Nuovo metodo d'incenerimento dei vegetali, 623. BECHERHINN C., Monoacetorosanilina, 527. BECHI E., Berillo e tormalina, 361. BEHR A., Etilene tetrafenilato, 107, 451. BRILSTEIN F. R A. KUHLBERG, Nitroortotoluidine, 201, 271. - - Derivati della dinitronaftalina, 375. - - Toluilendiamine isomere, 376. - - Nuovo acido diciorobenzoico, 448. - - Mono e dinitronaftalina, 493. - - Derivati del toluene, 557. BEKETOFF N., Atomicità del cloro e fluoro, 726. - E CZERNAY, Dissociazione dell'idrogeno solforato e seleniato, 796. Bell, Jodato ferrico, 450. BELLINI R., Acido cloridrico nel succo gastrico, 364. BELLUCCI G., L'ozono e le piante, 687. BENDER C., Composizione dei cementi, 170. - Acido acetonsolforico, 443. BERTHELOT M., Azione del fenoi sull'ammoniaca, 95, 451. - Variazioni di volume e pressione nelle combinazioni, 445, 495. - Formazione dei derivati organici dell'acido nitrico, 607, 621. - Ricerche termochimiche sulla serie del cianogeno, 626. - Contribuzione alla storia del carbone. 626. - Nuova reazione dell'alcool, 696. BESSEMER, Fabbricazione dell'acciajo, 489. BESTA G., Preparazione dell'acido solforico fumante, 132. BIBER P. E R. FITTIG, Vedi Fittig e Biber.

- BHLE E., Solfato ammonico ferroso nella clorometria, 527.
- BIRNBAUM K., Superfosfati, 377.

- Azione dell'acido solforoso sul cloruro platinico, 602.

- BISCHOF C., Azione del cloro sull'acido cianidrico in soluzione alcoolica, 408, 432,
  - Valore dei differenti caolini, 114.

- Determinazione delle argille refrattarie, 488.

- BISCHOF G., Esame dei metalli e delle loro leghe per mezzo della piegatura, 334.
  - Depurazione dell'acqua col ferro spugnoso, 351, 484.
- Bizio G., Acque delle provincie venete, 322.
- BLASERNA P., Sulla legge di Avogadro, 64.

BLEEKRODE L., Conservazione del coton polvere, 386, 455.

- Difenile, 376.

BLJUDUCHO F., Preparazione del joduro di metilene, 525.

BLOCHMANN R., Spettro del calcio, 617.

- BLOMSTRAND C. W., Sulle ammoniache metalliche, 98, 455.
  - Corrispondenza di Lund, 99, 535, 538, 542.
  - Acidi solfocopulati, 380.
  - Valore di combinazione degli elementi, 533.
- Composti accoppiati dell'azoto, 544. BLONDIAU, Bronžo con fosforo, 512.
- BLUMER ZWEIFEL, Azzurro di anilina, 702.
- BOETERS VAN LENNEP I., Acido bromosolfobenzoico, 268.
- BOETTGER R., Rosso d'antracene, 79. — Mastice colorato, 119, 455.

- B TH. PETERSEN, Composti azotati

dell'antrachinone, 491, 727. — Alizarina artificiale, 609. BOHLING E., Verdi di cromo, 494.

- Determinazione volumetrica dell'acido solforico, della barite, cloro, bromo e jodo, 525.

BOHN C., Calorimetro a ghiaccio, 561.

- BOITEVIN E LOISEAU, Zuccherato d'idrocarbonato di calce, 455.
- BOLAS T., Punto di ebollizione e distillazione della glicerina, 201, 207, 494.
  - E CH. GROVES, Tetrabromuro di carbonio, 730.

- BOLLEY P., Nitrazione di composti aromatici in soluzione alcoolica, 266, 456.
  - Arsenico nella polvere di una stanza di stamperia, 348.
  - B TUCHSCHMID, Mononitroantracene, 98.
- BONTEMPS, Coloramento del vetro per mezzo dei raggi solari, 123.
- BORGMANN E. E C. GRAEBE, Vedi Gräbe e Borgmann.
- BOUCHARDAT G., Formazione artificiale della dulcite, 607, 630.
- Presenza dello zucchero di latte in un succo vegetale, 626.
- BOUSSINGAULT, Determinazione della grafite e del carbonio in diverse specie di ferro, 344.
- BOUVIER, Smascheramento dell'alcool amilico nello spirito di vino, 440.
- BOWMAN H., Rame nativo supposto, 451. BRANDBERG, Metodo per riconoscere la benzina. 125.

BRESCIUS E., Idrato di ferro, 545.

- BRETON-LAUGIER, Fabbricazione dell'aceto col processo Pasteur, 516.
- BRÉZINA A., Forme cristalline dell'iposolfato di piombo e legge dei trigonoedri sui cristalli e polarizzazione circolare, 716.
- BROCKOBANK W., Effetti del freddo sul ferro, 454.
- BRÖNNER J. E H. GUTZKOW, Alizarina, 350. — Purificazione dell'antracene, 704.
- BRUCE-WARREN T. P., Determinazione dello zinco nel ferro galvanizzato, 454.
- BRUECKE E., Peptoni, 264.

BRUEHL W., Derivati della piperidina, 544.

- BRUNNER A., Combinazione del processo Bessemer col Martin, 351.
- BRUNNER H., Acido desossalico, p. 493.

BRUSH G. J., Ganite, 451.

- BUCHANAN I. Y., Apparecchio di lezione, 288.
   Formazione e scomposizione degli acidi clorurati, 288.
- BUCHER, Cubi trasparenti di cloruro sodico, 545.
- BUCHNER L. A. E FR. MOHR., Vedi Mohr e Buchner.
- BUDDE E., Azione della luce sul cloro e il bromo, 615.
- BUFF H. L., Acidi amidosolfotoluenici, 266, 457.

VIII

- Cresol dal catrame, 356.

Volume specifico dell'alcool allilico, 533.

- Azione dei vapor d'acqua regia sopra alcuni composti organici, 201.

BUNGE N., Electrolisi di alcuni composti chimici, 267, 455.

BUNSEN R., Ricerche calorimetriche, 61, 106, 386, 455.

- Calorimetro a ghiaccio, 561.

BURG A. E. VAN DER, Determinazione quantitativa degli alcaloidi della china, 439.

BURNISIDE W. E A. MATTHIESEN, Vedi Matthiesen e Burniside.

BUTLEROW A., Struttura chimica dei carburi d'idrogeno non saturi, p. 121, 456.

Trimetilcarbinol, 375, 525.

 Ossidazione degli alcooli terziari, 726.

BYASSON H., Idrato di clorale, 564.

#### C

CAHOURS A. E H. GAL, Eteri cianurici, 526. CALVERT G., Composizione della ruggine, 131, 456.

Disinfettanti, 173.

CAMPBELL, Pergamena vegetale, 699.

CAMPANI G., Reazione del glucoso nell'urina, 361.

- Notizie del Laboratorio di Siena, 469.

CAMPISI G. B D. AMATO, Azione del nitrato di urea sull'alcool benzoico, 39.

CANNIZZARO S., Notizie storiche e considerazione sull'applicazione della teoria atomica alla chimica e sui sistemi di formole adoperati per esprimere la costituzione dei composti, 1, 213, 293, 389, 567, 629.

- Azione dei due cloruri di clanogeno soll'alcool benzoico, 33.

- Sulla monobenzilurea, 44, 551.

- Osservazioni alla memoria di Kolbe sulle formole di struttura, 407.

CAPON E THURGAR, Vedi Thurgar e Capon.

CAREY-LEA, Collodio al bromuro di argento nella fotografia, 121.

CARIUS L., Analisi elementare, 121, 343.

- Peso specifico e dilatazione del sol-

fito e dell'etilsolfonato etilico, 527.

- Scomposizione dell'acido nitrico col calore, 721.

- Acidi fenaconico e fumarico, 725.
- CARO H. E C. GRAEBE, Vedi Gräbe e Caro.

CARMICHAEL H., Nuovo metodo d'analisi quantitativa, 344.

- CARSTANJEN E., Derivati chinonici del timol, 112.
  - Formazione dell'etere isosuccinico, 611.

- E G. AARLAND, Vedi Aarland e Carstenjen.

- B A. SCHERTEL, Azione dell'joduro di etilene sull'acetiluro di rame, 552.

— — Esperienze per produrre un cianuro di carbonile, 552.

- - Ossidazione dell'acido anaftilcarbonico, 552.

- - Sintesi per mezzo dell'acido formico nascente, 553.

CARTERON J. A., Stoffe impermeabili, 699. CECH O., Zucchero greggio centrifugato, 118.

CHABRIER, Acido nitroso nel suolo, 620, nel limi e nelle acque, 621.

— Determinazione degli acidi nitroso e nitrico nell'acqua piovana, 626.

CHAMPION P., Verde chinese, 332.

- Acido serico e lanugico, 563, 607.
- Derivati nitrici della dambonite e
- del damboso, 607, 620.
- Preparazione e proprietà della nitroglicerina, 607, 619.

- Nitroetal e nitroglicol, 628.

- CHANDLER R., Lega di oro resa fragile, 132.
- CHAMPMAN E. T., Fabbricazione dello spirito di legno, 129, 201.
  - Formazione degli eteri solforici, 272.
- CHATARD T. M., Lavaggio dei precipitati gelatinosi, 200, 271.
- Dosagio dell'acido molibdico, 200.
   CHEVRBUL, Storia della gelatina, 563.
- Acido avico nelle penne di un uccello, 562.
- CHOJNACKI C. B C. LIEBERMANN, Vedi Lieberman e Chojnacki.

CHURCH A. H., Zircone, 454.

CHUTRAUX. Batterie golvaniche, 119. CLAUDET F., Separazione dell'argento dal rame, 119. CLAUS A., Reazione fra l'ures e l'acido nitroso, 108, 457. - Scomposizione delle ure solfurate 103, 458, - Acidi azosolforici , 187 , 191 , 383 , 433. 449. - Costituzione dell'acido diglicolico e e degli acidi glicolamidici, p. 260, 401. - Distillazione secca dell'acroleinammoniaca, 433. - Azione dei cloruro di solfo suit agilina, 545. - Formole di struttura. p. 401, 545. - Scomposizione del glucoso con l'ossido di rame, 553. - B W. KRALL, azione del clorure di zolfo sull'anilina, 100, 457, 545. CLAUSIUS, R., Osservazioni ad un articolo di Mohr. 198, 528. CLELAND, Purificazione del gas illuminate, 706 CLERMONT A., Formazione dell'acido tricloracetico, 607. 620. - Tricloroacetati metallici, 627. CLEVE P. F., Ricerche sulle basi del platino, 99, 535. COLLEY, Derivati acetici del glucoso, 727. CORENWINDER B., Ricerche suile barbabietole, 649. CORNU A., Rovesciamento delle line spettrali dei vapori metallici, 623. Cossa A., Idrozincite di Auronzo, 43. - Rivista di chimica agraria e fisiologica, 82, 176, 255, 490. Rendiconto del Congresso di Dresda dei Direttori delle Stazioni Agrarie, 458. - Formazione dell'asparagina nelle vecce, 683. COTTINI E FANTOGINI, Sofisticazione del vino, 352. CRAFTS, J. M., Ricerche sugli eteri degli acidi dell'arsenico, 606. CRANSTON G. B W. DITTMAR, FORMASIONE dell'etere carbonico dall'ossalico, 203. CREDNER B., Acido solfofumarico, 277. - Azione dell'aldeide salicilica sulle

ammine, 350. CREDNER H., Cause del dimorfismo del carbonato calcico, 87, 494. CZERNAY E N. BERETOFF, Vedi Beketoff e Czernay.

#### D

DALE R. S. E C. SCHORLEMMER, Preparazione deil'alizarina, 79, 124.

— Aurina, 528.

DALMON J., Ricerca del fosforo, 348.

DANCKWORTT W., 454.

DANILEWSKY, Sostanze albuminoidi, 375,

DARMSTARDTER L., Nitrocromato potassico, 401, 456.

- E NATHAW, Nitronaftol, 380.

- DAUBE F. W., Carcumina, 124, 454.
- DEACON H., Preparazione del cloro 76, 264.
- DEBUS, Costituzione dell'acido gliossilico, 99.

— Ozono, 449.

- DE HONINE L. E. P. MARQUART, Brionicina, 724.
- DELAIRE E GIRARD, Vedé Girard e Delaire.
- DE LUCA S., La mannite e la clorofilla neil'olio d'uliva, 210.

- Ricerche analitiche sopra calcari ed argille, 240.

- Osservazioni analitiche su tre varietà di terra sabbiosa, 244.
- Ricerche sopra taluni coproliti, 214.
- Allume dall'acqua della solfatara di Pozzuoli, 387.

-- Osservazioni su fagiuoli, 387.

DEUS A., Dosamento dello zinco, 494.

- DEWAR J., Ossidazione della picolina, 271, 274, 453.
- DIETRICH E KÖNIG, SOStanza che si trova nel fimo insieme al celluloso, 379.
- DIEZMANN M., Influenza del freddo sul ferro 250.
- DITTE A., Calorico di combustione del magnesio e dello zinco, 564.
  - Calorio di combustione del magnesio, dello zinco, dell'indio e del cadmio, 565, 607, 620.

- Solfuro di selenio, 617.

- Influenza della calcinasione sul calore di combinazione di alcuni ossidi 620, 622.

 Influenza della cristallizzazione dell'ossido di cadmio sul calore svolto nella sua combinazione, 623. 4

+	,
DITTMAR W. E A. KEKULÉ, Acido glicolico aromatico, 267.	ELSTER S., Vernici pel branzo e il ferro 176
DITTMAR W. E G. CRANSTON, Vedi Cranston e Dittmar.	EMBDEN (van) E MULDER, Vedi Mulder e van Embden.
DIVERS E., Azione del calore sul nitrito	EMMERLING A. E C. ENGLER, Derivati del-
d'argento, 201, 207, 449, 525.	l'acetofenone, 103, 457 607.
- Sali dell'ossido nitroso, p. 292, 376,	— — Sintesi dell'azzuro d'indaço 254.
460, 524.	EMSMANN H., Metodo per levare la ver-
DOGIEL S. B H. HUPPERT, Vedi Huppert e	nici dalla latta, 119.
	ENGELHARDT A. B P. LATSCHNINOFF, De-
Dogiel. Dolrus E. Ed A., Gomma del Perù, 484.	rivati del difenile, 448.
Dollfus, Tintura della seta in nero, 487,	— — Derivati del timol. 448.
DORNER H., Acido carbonico pell'aria,	· · · ·
	— — Derivati dell'acido nitroanisico,
351.	525.
DORP W. A. VAN E C. LIEBERMANN. Vedi	ENGELMANN C., Bagno d'oro con cloruro
Liebermann e W. A. van Dorp.	di calcio, 278.
DRECHSEL E., Composti dello zolfo, p. 550.	ENGLAND W., Processo a secço colla mor-
- B FINKELSTEIN, Composti del fosfo-	fina, 278,
ro, 289.	ENGLER E., Bromobenzonitrile, 538.
DUBRUNFAUT, Şego e corpi grassi alimen-	- E A. EMMERLING, Vedi Emmerling
tari, 562.	e Engler.
- Depurazione dei corpi grassi, p. 563.	Enson e Spence, Lavatura e tintura della
— Latte artificiale, 562.	lana, 696.
- Fermentazione e fermento alcooli-	ERK E., Metalli della cerite, 271.
co, 620, 622.	ERLENMEYER E., Guanidine sostimite
- Produzione dell'ammoniaca durante	267, 453.
la fermentazione alcoolica, 626.	<ul> <li>Ossidazione dell'acido zimobutirico,</li> </ul>
DUICE J. E., Purificazione degli olii mi-	267, 454.
nerali, 336.	— Acido valerico di diverse prove-
DEMAS J. B., Latte e sangue, 496.	pienze, 267, 451.
- Bronzo con fosforo, 706.	— Acido isetionico metilato. 435.,
DUOGLAS WILLIAMS R., Sulla solfo e solfo-	<b>526.</b>
nitrobibromobenzina, 605.	— Acido sarcolattico, 435, 526.
DUQUESNEL H., Aconitina cristallizzata,	ERNST F. E C. ZWENGER, Eteri dell'acido
÷ 606, 620,	gallico, 599,
- E GRÉHANT, Vedi Gréhant e Du-	EULENBURG & WOHL, Carbone quale an-
quesnel.	titodo, 124.
·· ·	EWERLÖS F., Eteri solforici dell'etilene,
E.	538.
Eduno. Eorza elettromotrice dei metalli 480.	P
Equis A., Azione dell' idrogeno, nascente	FAIRBAIRN W., Accajo, 513.
sull'etere ossalico, 528.	FANTOGINI B. COTTINI, Vedi Cottini e Fan-
EHRLE, Cotone emostatico, 350,	togini.
EICH L., Sul metodo di Kröncke per l'a-	FAUST, A. , Azlone, dell' acido, nitrico, sui
malgamazione dei minerali di argento,	fenoli clorurati, 104.

123. EKIN C., Origine dei nitrati nell'acqua potabile, 402, 428, 290,

ELLIOT W. H., Dosamento del solfo nella ghisa 454.

Digitized by Google

Nuovo cloronitrofeni, 606,

FELLENBERG-RIVIER L. R. VON, Disgregamento dei silicati alcalini, 326,

FELTZ E., Azione dei sali e dello zucchero

- Acido frangolinico, 607,

mersetamizzabile Hella lermentazzone delle melasse, 203.

FESSÉL W., Zollanelli, 484.

- FILOPANTI, Nuova nomenciatura, p. 361. FINCH, Colla per stolle, 698.
- FINKELSTEIN E DRECHSEL, Veui Drechsel e Finkelstein.
- FISCHER E. E L. GLUTZ, Vedi Gibtz e Flscher.
- FITTBOGEN J., Vita della pianta dell'orzo, e. 353.
- FITTIG R., Regolarità nella serie aromatica, 379.
  - Acidi gluconico e lattonico, 607.
  - Azione del sodio sul bromotoluene,
  - E P. BIBER, Acido xilico e paraxi-Nico, 353.
  - E TH. MACALPINE, Acido etilenprotocatetico, 603.
  - B J. REMSEN, Slútesi dell'acido piperonilico e nuovo modo di formazione dell'Aldeide protocatetica, 603.
- FITZ A., Olio del seme d'uva, p. 365, 724.
- FLAWITZKY, Calcolo del numero di alcooli possibili, 448.
- FLECH H., Malto apparecchiato senza germogliazione, 122.
  - Apparecchio per assorbire e lavare 1 gás, 547.
  - Riflettore nelle ricerche spettrall, 548.
- Ricerche chimico-igieniche, p. 728. FLEISCHER A., Isomero del solfocialiato
- potassico, 188. FLEISCHER E., Separazione del cobalto e
  - nichel, 494.
  - Determinazione della potassa è sua separazione dalla soda, 526.
- FLIGHT W. B N. STORY MASKELYNE, Vedi Maskelyene e Flight.
- FLUCKIGER F. A., Saggio degli olii, p. 118. — Reazioni del vetro solubile, p. 270.
  - Licoctonina, 354.
  - Fluorescenza dell'ollo di menta pepata, 454.
  - Olio di semi di cotone, 703.
- É FRÖLICH, Argemohe Messicana, 454.
- Follenius O. E C. Tuchschundt, Vedi Tuschmidt e Follenius.
- FRANCHIMONT A. E TH. ZINCKE, Alcool essilico, 724.

- FRANKLAND E., Sulló svíluppo del lunghi nelle acque potabili, 128. 290.
  - Generazione spontanea, 132.
- FRANZ B., Solubilità del tungstato soffico, 616.
- FRENZEL A., Littofonite, 456.
  - Pucherite, 615.
  - Ricerche mineralogiche, 728.
- FRESENIUS., Processo d'imblanchimento del Baily, 204.
- FRESENIUS H., Acido rosolico, 550. :
- FRESÉNIUS R., Determinazione dell'idrogeno solfarato mischiato all'amidride carbonica, 340.
- FREUND A.; Formentazione della crusca di frumento, 1544.
- FRIEDBURG L.H., Acido ortobromobenzoico, 267. 382.
- FRIEDEL C., Sottocloruro di silicio, 606, 626.
- FRIEDLAENDER S., Azione dell'amalgama di sodio sopra l'etere ossalio, 538.
- FRISWELL R. J., Sale doppio del platino 455.
- FRÖLICH B FLUCKIGBR, Vedi Fluckinger e Frölich.
- Ful C., Parificazione di grassi e del sego, 569.
- Ful Th., Latte artificiale, 569.

### G

- GABBA L.; Rivista di ohimica techica, 167, 230, 329; 481, 514; 696.
- GAL H, Derivati bromurati dell'anidride acetica, 282.

- E A. CAHOURS, Vedi Cabours e Gál.

- GAMGRE, Il cloruro d'alluminio come disinfettante, 172, 276.
- GAUDIN A., Latte artificiale, 562.
- GAYBWSKY B PIROGOFF, 360.
- GAZEAU C., Ricerche sulle foglie di coca, 256.
- GEGERFLT H. von, Etere glicerico, 724.
- GEHREN E R. SCHMDT, Vedi Schmidt e Gehren.
- GEREMONT F.; Composti allilici, 446, 539,607. GERLACH G. TH., Pesi specifici corrispon-
- denti alle scale areometriche, 203. GERLAND B. W., Azlone dell'acido solloroso sul fosfati e simili composti; 612.
- GERSTL R., Corrispondenza di Londra,

**65**, 102, 105, 200, 209, 262, 276, 445, 449, 532, 722, 723.

- Sul sistema degli elementi di Mendelejeff, 102.

 La chimica nel 41° congresso dell'associazione Britannica, 610, 723, 723.
 GESSERT, Osservazioni sul rosso d'antracene, 418.

--- Statistica dei colori di anilina, 205. GESSERT, (frattelli), Alizarina artificiale 514. 699.

GEUTHER A., Acetato trietilico, p. 273. — Derivati clorurati del cloruro di etile, 377.

 Acido etildiacetico ed erivati, 524, 549.
 B A. MICHAELIS, Valenza dei fosforo e azione dei bromocloruro di fosforo sull'acido benzoico, 379.

- - Sopra un nuovo ossicloruro di fosforo, 608.

-- -- Cristallizzabilità dell'ossicioruro e dell'ossiciorobromuro di fosforo 608.

GIBBS W., Corrispondenza di Cambridge 199, 640.

- Composti dell'iridio, 200.

- Composti selatomici del cobalto 640. GIBSON E ROSE, Vedi Rose e Gibson.

- GILL E. H., Esame del glucoso, 201, 208, 450, 527.
  - Composti salini dello zucchero di canna 292, 362, 606.

GILLDRAUX, Bronzo con fosforo, p. 512.

- GINTL W., Azione del prussiato rosso sopra soluzioni ammoniacali di cobalto, 272.
- GINTL W. F., Preparazione del cianuro di carbonile, 728.
- GIRARD Anné, Principio zuccherino nuovo del caontchouch di Borneo, 606, 624.
- GIRARD CH. E DELAIRE, Calori dalla metildifenilamina, 332.

- B G. VOGT, Formazione delle monoamine secondarie, 617.

GLADSTONE, Relazioni delle relazioni chimiche col tempo, 201, 207.

- E TRIBE, Legge di meccanica chimica, 449.

GLUTE L. E E. FISCHER, Cloracetone e cianacetone, 553.

GOPPELSRÖDER F., Determinazione dell'acido nítrico nelle acque, 613, 730.

#### Goppeleröder S., Fenomeni di Anorescenza 270.

GORE G., Fluoruro di argento, 102, 129,

- Azione termoelettrica dei metalli e dei liquidi, 201, 208, 386.
- GORUP-BESANEZ E. v., Notizie varie, 280, 493.

- Risposta a Ladenburg, 375.

- Pirocatechina in una pianta vivente, 724.

- ED F. GRIMM, Sintesi della essenza di ruta, 280.
- GOTTILIEB J., Acido monoclorocitramalico, 607, 618.
- GOULD LEISON W., Dosamento dei metalli del gruppo magnesiaco allo stato di ossalati, 270.

GRABER, Kicerche sul sangue degli insetti, 255.

GRABOWSKY I., Composti del naftol, 539.

- GRAEBE C., Sopra una nuova classe di alcooli, 98, 457.
  - Luogo chimico nelle sostanze aromatiche, 442.

- Pirene, 451, 555.

- E E. BORGMANN, Eugenole ed acido bimetilossibenzoico, 554, 607.

— B H. CARO, Acridina, 107, 453, 554, 605.

— в С. Liebermann, Preparazione dell'alizariña, 78.

— — Pirene, 107.

GRAEFE H., Seta nera e pesante, 206.

GRÉHANT E H. DUQUESNEL, Azione fisiologica dell'aconitina cristallizzata, 621.

GREWINGT C., Formazione della cuprite 456.

GRIESS R., Biamidobenzina, 261.

- Derivati degli amidoacidi aromatici, 271.

- Determinazione dell'acido nitroso, 344.

– Acidi jodobenzoici isomeri, 444.

- Uramidobenzoato etilico e carbossiamidobenzoato etilico, 617.

GRIFFIN CH., Fornelio a gas., 341.

GRIMM F., Distillazione di butirato con acetato calcico, 279, 379.

- Acidi grassi del fuseol d'Ungeria e derivati dell'acido caprinico, 279.

- E GORUP-BESANEZ, Vedi Gorup-Besanez e Grimm. GRÖTH P., Relazioni fra forma cristallina e composizione chimica di alcune sostanze organiche, 84.

- Isodimorfismo degli acidi arsenioso e antimonioso, 85.

- GROSHAUS S. A., Calorici specifici dei solidi e dei liquidi, 131.
- GROVES CH. E TH. BOLAS, Vedi Bolas e Groves.
- GRUENE W., Argentatura e doratura della seta, 204, 487.

- Fotografia applicata per 1' intaglio in legno, 275.

- GRUENZVEIG C., Acido butirico di diverse provenienze, 385, 607.
- GRUNER L., Scissione dell' ossido di carbonio per l'azione del ferro e dei suoi ossidi, 607, 618.
- GUETTLER C., Piriti arsenicali aurifere, 486.
- GUNNING, Analisi del latte d'ippopotamo, 255.
- GUSTAVSON G., Ossicloruro di fosforo e anidride fosforica, 722.
- GUTZKOW F., Nuovo processo di separazione in grande dell'oro e dell'argento 101, 605.
- GUTZKOW H. RD J. BRÖNNBR, Vedi Brönner e Gutzkow.
- GUVOT P., Jodocromato potassico, 551, 607, 619.
  - Selenio, 607.
  - Nuovo fuoco liquido, 563, 607.
  - Determinazione dell'acido fluoridrico libero, 623.

#### 

- HAARMANN, Aldeide bibromurata, 108, 452.
- HAGEMANN E., Formazione dell'acido propionico con l'ossido di carbonio e la potassa, 723.
- HAGER H., Ricerca dell'arsenico nel solfuro di antimonio, 345.
  - Ricerca dell'arsenico, antimonio, fosforo e degli acidi fosforoso e solforoso, 440.
  - Ricerca dell'alcool nel cloroformio e nel clorai, 454.
- Falsificazione dell'olio di palma, 703. HAINISCH J. R., Nuova fibra tessile, 333.

- HALM F. G., Impiego della paglia nella fabbricazione della carta, 335.
- HAMEL L., Stampa all'indaco, 234.
- HAMPE W., Analisi di piombo raffinato e argentifero, 352.
- HARTIG, Produzione artificiale delle sostanze calcari che si trovano nell'organismo, 623.
- HASENBACH C. W., Acido iponitrico e nitroso, 550.
- HASENCLEVER ED HELBIG, Arrostimento dei minerali contenenti zolfo, 352.
- HAUGHTON S., Graniti di Scozia, 456.
- HAUTEFEUILLE P. E L. TROOST, Vedi Troost e Hautefeille.

HEIL (e compagni), Nero di anilina, 475. HEINTZ W., Azione dell'ammoniaca sugli

acidi ∝ cloro e \$ jodopropionico 106,451.

- Costituzione dell'acido diglicolico, e degli acidi di e triglicolamidico, 113, 260, 401, 457.
- Diglicolamidato con nitrato di argento, 264.
- Sale zincico-calcico dell'acido etilenlattico 280, 493.
- Scomposizione colla calce degli acidi etilidencioro ed etilenjodo lattico, 280, 492.
- Acido lattico della carne 280, 492.
   Azione dell'ammoniaca sul fosfato magnesico-ammoniaco in presenza di acido cloridrico, 355.
- Reazione del vetro solubile, 525.
- HEINTZE L. J., Composti del cromo, 553, 614.
- HEINTZERLING e RUMF, Vedi Rumf e Heintzerling.
- HELBIG E HASENCLEVER, Vedi Hasenclever ed Helbig.
- HELLMANN, Industria del sapone nella Lorena, 440.
- HENDERSON J., Lega di ferro e manganese, 334.

- Industria del ferro, 490.

- HENRY L., Ricerche sui derivati eterei degli alcoli e degli acidi polibasici 400, 414.
  - Cloruro di jodio, 267, 456.
  - Azione del percloruro di fosforo sull'alcoolato di clorale, 100, 364, 457, 605.
- Etere cloossiossalico, 529, 619.
  - Composti propilenici, 529.

- Sintesi dell'acido ossalurico, 533, 620.

- Notizie miste, 537.

HERMANN R., Composti d'Ilmero e di nio-, bio, 548, 614.

HERMANN W. D., Dosamento del carbonió nell'acciajo, 271, 352.

HESSE O., Valore delle corteccie di china determinate colla polarizzazione, 536.

- Alcaloidi dell'oppio, 536.

- Sutta corteecta di china, 720.

HESSENBERG F., Notizie mineralogiche 328. HEYS Z., Esacloruro di benzina, 603.

HILLER E., Tessuti impermeabili, 487.

HLASIWETZ H., Costituzione del gruppo della canfora, 119.

Acido gluconico e lattonico, 434.
Umbelliforone, 446.

HORHN H. ED E. REICHARDT, preparazione e proprietà dell'iosciamina, 93, 436, 454,

HOBFER H., Piombo-caîcite di Garinzia, 456.

HOFFMEISTER W., Sull' etere fenico e sull'ossido difenilenico, 107, 451.

HOFFMANN A. W., Purificazione della benzina, 103, 456, 605.

- Osservazioni miste, 108, 453.
- Esperienze di corso, 189, 194.

∸ Sostituzione dei radicali alcooli al-

l'idrogeno dell'idrogeno fosforato, 189.

- Eteri isodicianici, 195, 452.

— Sul biuret, 197.

- Xantogenamide fenica, 265, 458.

-- Separazione delle etilammine mediante l'efere ossalico, 265, 457.

- Azione dell' idrogeno fosforato sugli joduri di metile ed etile, 336.

- Etilfosfina e dietilfosfina, 363.

- Fosfine metiliche, 530.

- Preparazione delle basi etileniche, 535.

- B C. A. MARTIUS, Introduzione del metile nel gruppo fenico dell'anilina, 542.

- HOFMANN P. W., Fabbricazione del'acido solforico, 76.
- HOLLAM F., Azione degli joduri alcoolici sulle stoffe tinte coi colori di anilina, 514.

Höppis-Seven F.; Formazione della pirocatechina dagli idrati di carbone, 97, 487. - Formazione dell'acido lattico dallo zucchero, 289,

- Composizione del pus, 422.
- Putrefazione, 426.
- Disinfettanti, 438.

— Composizione del sangue nella chiluria 712.

- HORSTWANN A., Densità di vapore dell'acido acetico, 202.
  - Uso della teoria termodinamica nella chimica, 722.

HORSTMANN H., Dissociazione, 533.

How, Acque delle miniere di carbon fossile, 289, 291, 455.

HOWARD D., Sopra un nuovo aicaloide della cincona, 102, 128, 190, 379.

- Punto di ebollizione di un miscuglio d'alcool amilico e d'acqua, 208.
- HOYLE J., Lega per cuscinetti, 513.
- HUEBNER H., Sostange aromatiche, 382. 530.
  - Sui bromosolfotolueni, 605.
  - B C. Müller, Trasformazione della cloridrine, 524, 535,

— в F. Müller, Solfotoluene dal bromosolfotoluene, 106, 451.

- ED N. M. TERRY,  $\alpha$  Bromosolfotoluene e  $\alpha$  solfotoluene, 524, 536.
- HUEFNER G., Impiego dell'ipobromito sodico come reagente, 110, 454.
- HUNTER J., Effetti della pressione nell'assorbimento di gas dal carbone, 129, 201, 290, 493.
- HUPPERT H., Acido monocloroacetico e metilguanidina, 723.

— B J. DOGIBL, Biuret, 374.

HURTER F., Colore che si rende libero nell'azione dell'ossigeno sopra l'acido cloridrico, 189.

#### I

IBKYLL W. R., Azione dell'acido solforico sul diallile, 264.

#### J

- JACOBSEN O., Essenza di geranio indico, 185, 379, 457.
  - Estratto di carne di Phochaena communis, 185, 493.
  - Esame di una torba svedese, 186.

- Composti di cloral con alcooli ed amidi 486, 376, 457.

- Etere clorurato, 190.
- Conservazione della carne, 278.
- Sostanza per fare il bucato, 548.
- Solventi dell'indaco, 699.
- LAFFE M., Indicano nell'urina, 346.
- JANI W., Metodo per lavorare i residui d'uranio, 277.

- Determinazione volumetrica del-

JANNASCH P., Ossidazione del durol, 269, 457.

- Dimetilbenzina cristallizzata, 274.

JAZUROWITSCH N., Trasformazione degli acidi clorometilsolforosi, 524.

- JERMOLAIEFF, Nuovo amilene, 448, 526. — E MENSCHUTKIN, Vedi Menschutkin
- e Jermolaieff. Jorrgensen S. M. Perjoduri da alcaloidi,
- 440, 543, 547.

JOLY, Falsificazione dei colori di anilina, 330. JUDSON W. E., Acido tricloracetico e triclorocotonico, 365, 457.

#### ĸ

KACHLER I, Essenza azzurra di comomilla, 98, 457.

- Derivati della canfora, 357.

- KAMMERER H., Uso del bromo invece del cloro nell'analisi, 190.
- Derivati organici dell'acido solforico, 190.
- KEKULÉ A., Prodotti volatili della fabbricazione dello spirito 539,
- B DITTMAR, Vedi Dittmar, e Kekulé.
   KEMPF TH., Azione del fosgene sopra alcuni composti organici, 269.

- R H. KOLBR, Elettrolisi dell'acetato potassico, 532.

KESSLER F., Dosamento del fosforo, nel ferro, nell'acciajo e nella ghisa, 96, 454.

KEUNGOTT A., Cloriti, 456.

KIELMEYER, Nero lustro per la carta, 455. KIMTZEL, Bronzo fosforato, 512,

Wins state Oante imposinged, ola,

- KIRLMEYE, Carta impermeabile per imballaggio, 339.
- KIRPITSCHOFF, Determinazione volumetrica del rame, 361, 493.

- KLEIN G., Commicazioni mineralogiche, 744.
- KNAB H., Colore di anilina sul cotone, 205.
- KNAPP K., Costituzione della flamma, 379,
   Determinazione dell'acido carbonico nell'acqua del pozzi, 384, 527.
- KNOP A., Acido titanico cristallizzato dal sale di fosforo, 282, 456, 493.
  - Corpi cristallizzati dal sale di fosforo e borace fusa, 600.
- KNOP. W., Determinazione dell'azoto nei composti ammoniacali, 376.
  - Sostanze albuminoidi, 380,
- KNOSP R., Orange palatine e indulina, 80, -- Safranina, 174.
- KOCH C., Ricerca della curarina, 348.
- в Н. Коцвя, Derivati dei cloruri di carbonio, 553.
- KOEBEL, Minerali contenenti litio e presenza del tallio nella sfalerite, 533.
  - Comunicazioni, chimiche mineralogiche, 550.
- KORLLE R., Acidi bimetil e bietilprotocatetico, 532.
- KOENIG I., Composizione delle sostanze grasse vegetali, 88.
  - B DISTRICH, Vedi Dietrich e König.
- Kohlrausch F., Incrostazioni delle caldaie, 549.
  - B LOOMIS, Azione, del freddo, sul ferro, 333.
  - B. ABMANN, Forze. idroelettriche, e termoelettriche, 550.
- KOHN F., Lega di ferro e manganese, 455.
- KOLBE H., Disposizioni di laboratorio, 440, 498.
  - Acidi diglicolico e di e triglicolamidico, 113, 404, 457.
  - Formole di struttura, 261, 403.
  - Mode nella chimica moderna, 646.
  - Acido monoclorocitramalico, 648.
  - Assisolfuri di carbonio, 739.
  - Scomposizione dei solfuri, solubili nell'acqua, 731.
  - Azione riducente dell'idrogeno assorbito dal palladio, 732.
  - E KOCH, Vedi Koch e Kolbe.
  - E TH. KEMPF, Vedi Kempf e Kolbe.
  - H. TAPPBINER, Formazione dell' u-
- rea dagli albuminoidi, 731. KOPP E., Notizie di chimica tecnica, 76.
  - Verdi di anilina, 432.

KOGMANN, C., Pudlaggio del ferro, 123.
 — Ricerche analitiche sui principi assimilabili dalle rocce 178, 386.

KRAEMER G., Azione del cloro sull'aldeide, 266, 457.

- ED A. PINNER, Azione del cloro sull'aldeide, 382.

— — Prodotti volatili della fabbricazione dello spirito, 610.

KRAETKE C., Fabbricazione dello sciuoppo, e dello zucchero di fècola, 205.

KRALL W. B A. CLAUS, Vedi Claus e Krall. KRAUT K., Composti dell'acetopiperidina, 94, 268, 453.

- Sulla saliretina, 270.

- Azione dell'alcool sui varj sali, 284, 493.

- Scomposizione del tricloruro di fosforo con l'acqua, 557, 606.

KRECKE F. W., Dissociazione delle soluzioni di cloruro ferrico, 545.

KRETSCHMER O. E C. LIEBERMANN, Vedi Liebermann e Kretschmer.

KRBUSLER V. E H. RITTHAUSEN, Vedi Ritthausen e Kreusler.

KRIPPENDORFT, Argentatura del vetro, 204. KRIWAXIN W., Ossidazione dell'etilenclo-

ridrina e cloroacetone, 449, 525,

KROETCKE, Sciroppo d'amido, 486.

KROK M., Derivati di luteo e roseo sali cobaltici, 538.

KRYLON, Estrazione delle sostanze grasse, 201.

KUECHENMEISTER O., Acido nitronaftoico, 107.

KUBHN G., Influenza dell'alimento sulla produzione del latte nella vacca, 122.

KUHLBERG E F. BEILSTEIN, Vedi Bellstein e Kuhlberg.

KUENZEL O., Bronzo con fosforo, 488.
B MONTEFIORE-LEVI, Vedi Montefiore-Levi e Kuenzel.

KURBATOFF, Olibene, 201, 493.

#### L

LADENBURG A., Sulio stagno-trietilfenile, 97.

Alcune reazioni dello stagnotrietile,
 97, 457.

- Osservazioni ad una memoria di Grimm, 289.-

- Derivati dell'etere silicico, 540.

- Sulla serie silico-eptilica, 724.

LANDE J., Imbianchimento della lana, 696.

LANDOLT H., Acqua di bromo come reagente del fenol 608, 706.

LATSCHINOFF E ENGELHARDT, Vedi Engelbardt e Latschinoff.

LAZORENCO M., Nitrobenzoilanilide, 272, 527.

LEBON G., Sulla santina e la sua ricerca nei calcoli vescicali, 649.

LE BEL, Petrolj del Basso Reno, 629.

LECOMPTE A., Considerazioni sopra i fosfuri d'idrogeno, 621.

LEB R. H., Peso atomico del cobalto e del nickel, 610.

LENSSEN E., Bacche di Benberis vulgaris, 380.

- Dosamento dello zucchero, 494.

LETTS E. A., Iposolfiti, 272.

LEUCHS G., Relazione tra peso specifico e materia colorante dell'indaco, 728.

LEVISON W. G., Determinazione degli ossidi col permanganato, 200.

LEWY G. M., Bronzo con fosforo, 488.

LEX R., Nuove reazioni del fenol, 342. — Reazione dell'ammoniaca, 706.

LIBBEN A. Azione del cloro sull'alcool assoluto. 267.

- Corrispondenza di Torino, 361, 542.

- B A. Rosei, Sull'alcool butilico normale, 133, 432.

- - Trasformazione dell'acido formico in alcool metilico, 164, 384, 527, 551.

— — Acido valerico normale, 239, 528, 601.

- - Alcool amilico ed acido caprolco normali, 314, 550, 601,

— — Derivati dell'alcool butilico ed etere valerico, 542.

LIEBERMANN C., Prodotto secondario nella fabbricazione dell'alizarina, 101.

— Osservazioni sui composti azotati dell'antrachinone, 19t.

- Naftazarina, 267.

- Crisene, 556.

- B C. CHOJNACKI, Azione dell'acido solforico sull'acido oppianico, 188.

- B W. A. VAN DORP, Materia coloran-

te della cocciniglia, 534.



— в С. GREABE, Vedi Gräbe e Liebermann.

— в О. KRETSCHMER, Etere propargilico, 436.

LIEBIG J., Malattia dei bachi da seta, 384. — Dichiarazione, 383.

LIBRNUR, Sistemi di canalizzazione, 105. LIMPRICHT, Sul gruppo dell'acido mucico, 611.

- E SCHWANERT, Benzoina, 287.

- - Composti tolanici, 356.

— — Gruppo toluilenico, 610.

LINDE C., Macchine pel ghiaccio, 276. LINNEMANN E., Notizie preliminari, 95, 270.

- Alcalamidi della serie grassa, 273.

Pinacone, 435.

- Azione del cloruro di calcio sulla glicerina, 436.

— B V. ZOTTA, Trasformazione del trimetilcarbinol in alcool isobutilico, 435, LIPPMANN E., Ricerche sugli eteri del fe-

nol, 527.

— E A. SPERLICH, Vedi Sperlich e Lippmann.

LOEW O., Amalgama d'idrogeno, 272.

 Ossidazione degli albuminoidi, 494.
 Solubilità degli ossidi di rame e ferro negli alcali, 495.

- Nuovi derivati dell'albumina, 543.

- Fenomeni elettro-capillari, 616.

- LOEWE J., Determinazione dello zucchero d'uva, 354.
- LOISBAU B BOITEVIN, Vedi Boitevin e Loisau.
- LONATSCHEFSKY, Canfene cristallizzato 727.
- LOOMIS ED F. KOHLRAUSCH, Vedi Kohlrausch e Loomis.

LOSANITSCH S. M., Tetranitro difenile, 339. LOSSEN W.,Cloridrati d'idrossilammina,608. LOUGUININE W., Azione del sodio sui due

- bromotolueni, 398, 443.
- LUBAVIN, Azione dell'acqua sugli albuminoidi, 707.

LUDWIG H., Densità degli elementi in relazione a quella dei loro ossidi, 445. LWOW M., Quintane normale, 375, 525.

MACALPINE TH. E R. FITTIG, Vedi Fittig e Macalpine.

MACINTOSH, Stoffe impermeabili, 699.

MABRKER e SCHULTZE, Vedi Schultze e Märker.

- MAISCH, Decomposizione dell'acetato di morfina in soluzione, 453.
- MALLET, Preparazione industriale dell'ossigeno, 168.
- MANEGA R., Fabbrica di case economiche, 278.

MARCET W., Sangue e tessuti, 564.

- MAR'GNAC C', Colorici specifici, densità e dilatazione di alcuni liquidi, 450.
- MARKOWNIKOW W., Pseudoeptilene ed alcool pseudoeptilico, 449, 525.
  - Bicloroacetone, 449, 525.
  - Combinazioni molecolari, 725.
- MARQUART P. B L. DE KONINCK, Vedi de Konink e Marquart.
- MARSCHALL A., Cristallizzazione dello zucchero di canna, 265.

MARTIN S., Conservazione delle uova, 276.

- MARTIUS C.EA. W. HOFMANN, Vedi Hofmann e Martius.
- MARTIUS-MATZDORFF J., Elementi di cristallografia, 327.
- MATHIEU ED E V. URBAIN, Gaz del sangue, 621.
- MATTHIESEN A. E W. BURNSIDE, Azione del cloruro di zinco sulla codeina, 385.
- MAUMENÉ M., Saccarato di cloruro di sodio, 563.
- MAYER E. L., Derivati della morfina e della papaverina, 401, 457.
- MAYRHOFER J., Azione dell'acido jodidrico sull'acido arsenico, 557, 606.
- MEDICUS L., Composti di amidi con aldedi, 93, 268.
- MERS R. A., Legge di Avogadro, 188. — Risposta, 722.
- MIESTER L. E COMP, Fabbricazione dell'alizarina, 253.
- MEISTER O., Corrispondenza di Zurigo, 98, 444, 531.
- MELMS F., Azione dell'acido cianico sulla acroleina, 408, 452.
- MENDELEJEFF D., Osservazioni sulla compressibilità dell'acido carbonico, 72.

– Sistema degli elementi, 289.

— Acqua di cristallizazione e d'idratazione, 725.

Volume specifico dei composti, 726.
 MENSBRUGGHE, Influenza della elettricità sulla saponina, 121.

#### XVIII

MENSCHUTEIN, Succinalide, 448.

- ED JERMOLAJEFF, Cloro ed iodoacetamide, 106, 454.

MENZIES V. E W. H. BALMAIR, Vedi Balmair e Menzies.

MERCADANTE M., Azione dell'acido bromidrico sull'acido citrico, 248, 548.

MERZ G., Piombo nella salsa di senape, 545.

MERZ V. E W. WEITH, Acido amidobenzoico e solfuro di carbonio, 266, 457. — Tioanilina e tiotoluidina, 387.

381, 445.

MESSEL R., Composti ossetilici della stricnina, 92, 453.

- Acido solfomalico, 93, 452.

MEYER A. H., Betaina della serie fosforica, 541.

MEYER E. von, Gaz del carbon fossile 552. MEYER L., Legge di Avogadro, 67, 98.

- lsomorfismo del nitrato sodico col carbonato di calce, 98, 456.

MEYER V., Sulla bibromobenzina, 108, 436, 451.

- Costituzione del gruppo della canfora, 119.

- Osservazioni sulle serie aromatiche, 381.

- La chimica nel 44° congresso dei naturalisti a Rostok, 610.

- BD E. ADOR, Vedi Ador e Meyer.

— в M. Ascher, Vedi Ascher e Meyer. Меумотт Jidy Сн., Nuovo reagente dell'albimina, 343.

MICHABLIS A., Cloruri solforici, 377.

- Azione del tricloruro di fosforo sopra anidridi e cloruri, 378.
- Azione del bromocloruro di fosfo-

ro sull'anidride solforosa, 380.

- Solfobromuro di fosforo, 609.

- ED A. GEUTHER, Vedi Geuther e Michaelis.

MIESCHER D., Nucleina dei globuli purolenti, sanguigni e vitellini, 424.

MIGNOT L., Macchina pel ghiaccio, 437.

- MIZERSKY K., Azione dell'acido jodidrico sull'acido idroftalico, 447.
- MOHR F., Legge di Avogadro, 69, 99.

 Conducibilità dei gas pel colore, 71, 99.

- Relazione fra natura chimica e rifrangibilità dei gas, 104, 455. - Acqua d'idratazione, 104, 455.

- Legge di Dulong e Petit nei gas, 193.

- Grandezza assoluta del moto chimico, 194.

Natura metallica dell'idrogeno, 194.

- Clorometria, 203.

- Azioni calorifiche dell'acqua nelle soluzioni, 284.

- Rapporto fra il calore specifico a pressione e volume costante, 428, 444, 561.

- Risposta a Clausius, 441.

- Teoria delle molecole, 441.

- B L. A. BUCHNER, Cubi trasparenti di sal comune, 352.

MOLLINS J. DE, Acido ferrico, 532.

MONCKHOVEN V., Luce Drummont, 436.

MONROB C. E., Filtri di terra cotta. 200.

- Determinazione dell'acido fosforico,
  200.
- MONTEFIORE-LEVY, Bronzo con fosforo, 512.

— E KUENZEL, Bronzo con fosforo, 706.

MOORE G. E., Elettrolisi dell'acido cianacetico, 443.

- Solfuro mercurico amorfo, 526,

Morris W., Falsificazione degli alimenti, 705.

MORTON H. E T. E. THORPE, Vedi Thorpe e Morton.

MOSCHINI L., Azione della luce sull'olio di ulivo, 508.

MOUTIER J., Dissociazione, 564.

MUCK F., Acido tritionico, 366.

Filtrazione dell'ossalato calcico, 494,

MUBLLER A., Fornello per le analisi organiche, 96,

- Clorometria, 101, 455.

- Rigenerazione degli acidi tartrico

ed ossilico, 202, 352, 455.

— Analisi deile acque, 267.

- Nero di anilina, 353, 513.

- Sostanza colorante rossa dall'alizarina, 355.

- Pasta al nero d'anilina, 700.

- Colori di anilina sul cotone, 703.

Conservazione del legno, 704.

- Falsificazione del caffè, 705.

MUELLER C., Saggio dell'idrato di cloral, 267, 457.

dohen.

- E H. HUEBNER, Vedi Hübner e C. Muller.

- MUBLLER F. E H. HURBNER, Vedi Hübner e F. Müller.
- MUELLER F. C. G., Apparecchio di corso, 282, 385, 445, 526.

— Acido β parabromosolfotoluenico. 604.

- Acido ortobromobenzoico e percloruro di fosforo, 604.
- MURLLER M., Luce del fosforo, 202. — Solfuri di etile, 554.
- MILDER E VAN EMBDEN, Metodi elettrochi-
- mici, 106, 434, 603.
  - Analisi e sintesi quantitativa, 106, 434.
- MUNDER E TOLLENS, Vedi Tollens e Munder.
- MYERES J., Scomposizione dell'idrogeno solfurato pel calore, 602.
  - Idrogeno solfurato contenente arsenico, 603.

#### N

- NACHAPETIAN A., Trietilcarbinol, 375, 448, 526.
- NATHAW E DARMSTARDTER, Vedi Darmstädter e Nathaw-
- NAUMANN A. Legge di Avogadro, 65, 66, 67, 97, 198, 267.
  - Volatilizzazione e ricondensazione dei corpi solidi. 533.
  - Dissociazione del carbammato ammonico, 609.
  - Volatilizzazione e ricondensazione del carbammato ammonico, 720.
  - Calcolo del calore di scomposizione, 608.

NENCKI M., Gruppo urico, 539.

NEUBAUER C., Sostanza conciante della corteccia di quercia, 339.

- Saggio della morfina, 265.

NEUMANN F., Acetiluro di argento, 204.

Nichlės, Azzurro di Berlino, 206.

Nichols W. R., Solubilità degli ossalati alcalini, 271.

#### Ø

ODLING W., Teoria del flogisto, 363. — Preparazione del cioro, 519.

- OBHL E., Rivista chimico-biologica, 421. 707.
- OHRESSER E SEPULER, Vedi Sepuler e Ohresser.
- OPPENHEIM A., Azione dell'acido solforico sopra cioruri organici ossigenati, 106, 451.

- Gruppo allilico, 535.

 B. E. Ador, Vedi Ador e Oppenheim.
 OVERZIER, Causa per la quale il ferro solido galleggia sul liquido.

#### P

- PACINOTTI, Ostriche fossili come concime, 362.
- PALMERI, L., Solfato di zinco nelle sublimazioni del Vesuvio, 211.

PARADIS L. v., Imbizione del legno, 485.

- PARENT, Acido tannico per conservare i vini, 439.
- PARKER, Esame della flamma Bessemer, 450.
- PARKES A. E H., Rame fosforato, 543.

PARONE S., Composti pirossilici, 566.

- PATERA A., Anticombustibili, 338, 354.
- PATERNÒ E., Azione del bromo sopra l'etere etilbenzilico, 586.

- Sintesi di un nuovo fenol, 589.

- Azione del bromocloruro di fosforo sul cloraie, 590.
- Due nuovi clorobromuri di carbonio, 593.
- E G. PISATI, Azione del percloruro di fosforo sull'aldeide biclorurata, 461, 614.

- - Bromuro di etilidene, 596.

PAUL, Idrato di Cloral, 452.

PERKIN W. H., Alizarina, 78.

- → Derivati bromurati della cumarina, 95, 99, 206, 270, 379.
- Derivati dell'antracene, 126, 271, 547, 556.
- Bromo ed anidride acetica, 201, 208.

- Alizarina artificiale, 556.

- PERNOD, Acqua di lavatura delle fabbriche di garancina, 483.
- PERSONNE J., Trasformazione del cloral in aldeide, 95, 452.
- PETERSEN C., Formazione degli acidi carbonico e nitrico nelle terre, 439.

- Fusione del piombo e dell'argento, 721.

- Minerali contenenti tantalio e niobio, 723.

RANSOME F., Pietre artificiali, 171, 331, 439.

RATH G. v., Minerali dell'isola d'Elba, 91. — Comunicazioni mineralogiche, 91.

- Comunicazioni cristallografiche, 476.

- RATHKE B., Cloruro di solfocarbonile e mercaptano perclorurato, 267.
- REICHARDT E., Determinazione dell'acido nitrico, 353.

- Josciamina, 454,

- B H. HOBHN, Vedi Hoehn e Reichardt.

REICHENBACH E., Foglie di gelso, 384.

REICHERT E., Distillazione dell'etere, 353. REIM F., Ematoxilina, 285.

- REIMANN M., Fissazione dei colori coll'acido silicico, 118.
  - Falsificazione dei colori d'anilina, 252.

- Politura chimica a secco, 277.

- Nero d'anilina, 330.

- Carminio d'indaco, 353.

Estrazione dei colori d'anilina, 700.

- Rosso di magdala, 701.

- REIMERCE, Derivati dell'alcool isobutilico, 108, 451.
- REINGE W., Determinazione del jodio, 355.
- REINSCH H., Conservazione della carne, 704.

REMBOLD O., Derivati dell'acido gallico, 264.

REMSEN J., Acido paraossibenzoico, 269. — Acido parasolfobenzoico. 493.

- Azione della potassa sull'acido solfoossibenzoico, 603.

- Acidi solfosalicilici isomeri, 604.

- Ossidazione dell'acido toluensolforico, 604.

B R. FITTIG, Vedi Fittig e Remsen.
 REUSS K., Valvola per bagno maria, 379.
 REYNOLDS J. E., Corpi colloidali contenenti mercurio ed acetoni, 292, 376, 525.

- Azione dell'aldeide sull'urea e la sulfurea, 606.

RICHTER V. VON, Azione del cianuro potassico sulla bromonitrobenzina, 97, 456, 605. Corrispondenza di Pietroburgo, 201, 360, 375, 448.

 Derivati bisostituiti della benzina e costituzione degli eteri nitrosi, 366, 448.

— Riunione dei naturalisti Russi a Kiew, 725.

- RICHTERS E., Determinazione dello zolfo, del fosforo e del silicio nella ghisa, 203.
  - Residui della torrefazione della pirite, 350.
  - Precipitazione dei fosfati col molibdato ammonico, 454.
- RIESS J., Isobutilbenzina ed isobutilanisol, 265, 456.
- RIETH, Esperienze per determinare la densità di vapore del potassio, 611.

RIEU, Materie coloranti della robbia. 80. RIMMEL E., Stoffe impermeabili, 699.

- RINNE A. E B. TOLLENS, Cianuro di allile, 601.
  - - Ossidazione dell'alcool allilico, 602.

Vedi pure Toilens e Rinne.

RITTHAUSEN H. ED U. KREUSRER, Amigdalina e sostanza simile alla asparagina, nelle vita sativa, 526.

- Leucina, 547.

— Acidi aspartico e glutamico, 547.

ROBERT, Zucchero di barbabietole, 485.

Roscoe H. E., Vanadio, 127.

- Analisi spettrale nella fabbricazione dell'acciajo, 362.
- Rosz G., Relazioni fra forma emiedrica e proprietà termoelettriche della pirite e della cobaltina, 89.
  - Isomorfismo dello spato d'Islanda col nitrato sodico, 400, 456.
  - Zircon nell'iperstenite, 456.

ROSE H., Solfacidi del mesitilene, 268.

- Solfacidi della benzina, 524,

- в Gibson, Olio di semi di cotone, 703.
- ROSENGARTEN E STRECKER, Caffeidina con l'idrato baritico, 92, 268, 453.
- Rossi A., Sintesi dell'alcool propilico, 230, 601,
- в А. LIEBEN, Vedi Lieben e Rossi. Rost A., Stolmann в L. Schultze, Vedi Stolmann, Schultze e Rost.

ROTHER P., Acetonaftalide e derivati, 722. RUDNEW W., Dinitroanilina, 360, 493. XXII

RUEDORFF F., Fusione e congelazione dei corpi grassi, 205, 377.

- Determinazione dell'acido acetico, 343.

RUMPF C., Rame nel ferrum pulveratum, 440.

RUMPF H. ED E. SHERER, Vedi Sherer e Rumpf.

--- E HENTZERLING, Dosamento del glicoso, 494.

RUSSEL CRAMPTON T., La polvere di carbone come combustibile, 520.

SABANAJEFF, Azione dell'acqua sul cloruro antimonioso, 360, 493.

SACC, Formazione dell'acido gallico, 564, 607

SACRSSE R., Derivati azotati dello zucchero di iatte, 721.

SADEBECH A., Isomorfismo della crisolite e del crisoberillo, e rapporti fra silicati alluminati e solfuri, 86.

SADTLER S.'P., Nitrito cobaltico-potassico, 342.

- Composti etilenici dell'iridio, 536.

SAINT-CLAIR GRAY J., Metodo per filtrare gli acidi forti, 119.

 Metodo per distinguere l'arsenico dai sali mercurici nel processo Reinsch, 454.

SAINTE CLAIRE DEVILLE H., Azione deli'acqua sul ferro e dell'idrogeno suli'ossido di ferro, 94, 450.

- Petrolj dell'impero russo, 562.

SAJÓHELYI F. ED M. BALLO, Solidificazione del cloroformio e del joduro di etile, 104.

SALET G., Spettro dello zolfo, 627.

SALKOWSKI H., Acido crisanisico, 191, 533.
 Acido crisanisico e suo isomero della serie meta, 722.

- Amidoderivati aromatici, 723.

SARNOW C., Acido monoclorocotonico, 541.

SAYTZEFF A., Trasformazione degli acidi grassi negli alcooli, 113, 457.

- Glicol corrispondente all'acido succínico, 548.

- E M. SAYTZEFF, Azione della potassa sull'joduro di butile, 113, 257. SAYTZEFF M. ED. A., Vedi Saytzeff A. ed M. SCACCHI A., Solfati di rame, 210.

SCHAAL E., Derivati dell'acido aspartico, 93, 269, 452.

SCHAEFELER S. P., Solfuro di antimonio,200. SCHAEFFER L., Bromal, 355.

SCHAFFNER M., Estrazione del tallio, 435.

- SCHEERER TH., Stagno del commercio, 550.
   Separazione della magnesia della potassa, 550.
- SCHEIBLER C., Destrina nello zucchero di canna, 272.
- SCHEIDER W. v., Costituzione del diamilene, 185, 456.
- SCHERING, Essicamento col cloruro di calcio, 339.

- Ferro ridotto, 440.

 Coloramento in giallo del sapone, 440.

SCHERTEL A., Argento trovato a Hildesheim, 547.

— E E. CARSTENJEN, Vedi Carstenjen e Schertel.

SCHIFF H., Sintesl della coniina, 46, 282, 380, 453.

- Acido tannico, 192.

- Condensazion e dell'olio enantico, 203.

— Florizina, 353.

- Esculina, 374.

- Determinazione spettroscopica delle sostanze coloranti, 374.

- Anilidi degli idrati di carbonio, 724, SCHLUMBBRGER, Caseina per ispessire i co-

lori, 702. Schmidt E. A., Cromato di nickel e cro-

mato di nickel e di ammoniaca, 406, 450.

SCHMIDT R. E GEHREN, Acido fluobenzoico e fluobenzin, 268.

SCHNBIDER, Solfosali e nuovi solfuri di pailadio, 250.

SCHORNN, Notizie analitiche, 271.

- Azione dell'acqua ossigenata sugli acidi molibdico e titanico, 352.

- Tintura di guaico, 438.

SCHOBME, Azione dell'acqua ossigenata sul sangue contenente solfuro ammonico, 345.

SCHOEFFER, Gomma del Perù, 482.

SCHORER, Regolatore pei lumi a gas, 106.

SCHORLEMMER C., Idrocarburi saturi, 358, 449.

- ·- R. S. DALE, Vedi Dale e Schorlemmer.
- SCHOTTLAENDER, Nuovi derivati metallici della glicerina, 118.
- SCHRAUF A. Osservazioni mineralogiche, 180, 717.
  - Vanadato piombico vanadico, 445, 496.
  - Notizie mineralogiche, 521.
  - Atlante delle forme cristalline del regno minerale, 327.
- SCHREDER J., Acido ossipicrico, 404, 434, 457, 606.
- SCHREINER P., Melolontina, 608.
- SCHROEDER A., Aldelde valerica, 359, 373.
- SCHROETTER A. v., Diamante, 435.
- SCHUERMANN E., Determinazione dell'ammoniaca nell'acqua, 729.
- SCHULTZE L, STOHMANN E A. ROST, Vedi Stohmann, Schultze e Rost.
- SCHULTZ-SELLACK C., Basleità dell'ossido di uranio, dell'acido molibilico, del borico e del nitroso, 96, 456, 605.
  - Composti dell'anidride solforica, 101, 456.
  - Azione della luce sui sali aloidi dell'argento, 189, 496.
  - Mutamenti chimici e meccanici dei sali aloidi dell'argento, 288.
- SCHULTZE FR., Azione del zolfo sulla benzina, 98, 456, 605.
  - Acido antraconico, 610, 611.
  - Processo Schlösing per determina-
  - re l'acido nitrico nelle acque, 610.
  - E MAERKER, Acido rosolico nella determinazione dell'acido carbonico, 495.
- SCHUNK E., Acido antraftavinico, 289, 494.
- SCHUTZENBERGER P., Nuova classe di composti platinici, 613.
- SCHWACKHOBFER F., Fosforite, 436.
- SCHWANERT E LIMPRICHT, Vedi Limpricht e Schwanert.
- SCHWANN J. W., Caoutchouc nella fotografia, 350.
- SCHWARZ, Calori lucidi sulla porcellana, 80.
- SCHWARZER, A., Determinazione dell'ossido di ferro coll'acido jodidrico, 261.
  - Trasformazione dell'amido colla diastasi, 272.
- SERLY C. A., Potere dissolvente dell'ammoniaca condensata, 270.

- SENHORFER C. E L. BARTH, Vedi Barth e Senhöfer.
- SEPULERE E OHRESSER, Porfido artificiale 355.
- SESTINI F., Derivati dell'acido propionico, 263, 457.
  - Potere assorbente del fosforo rosso, 323.
  - Derivati del solfuro di carbonio, 473.
- SHERER E. E H. RUMPT, Analisi del perossido di manganese, 352.
- SIEGWART E., Vetro per la fotografia, 454.
- SILLIMANN, Esame della flamma Bessemer, 450.
- SILVESTRI O., Supposto nuovo vulcano della Sicilia, 501.
- SIMON TH. E F. WIBEL, Acido sarcolattico nella urina di un trichinoso, 102.
- SIMPSON G. W., Nuovo cloruro organico per la fotografia, 276.
- SINTENIS F., Derivati dell'etere benzilico, 537.
- SMITH J. L., Dosamento degli alcali nei silicati, 601.
- SMITH L., Meteorite di Danville, 456.
- SNELUS, Stato del carbonio e del silicio nel ferro e nell'acciajo, 450.
- SOBRERO A., Analisi delle calamine, 497. — Malattia del baco da seta, 498.
- SOMMARUGA E. v., Acido naftilpurpurico e derivati, 100, 281, 379, 487.
- SOMMER E., Acido fenico e sue applicazioni, 350.
- SORBY H. E., Tinte della vegetazione in autunno, 455.
- SOROKIN W., Clorojodopropilene, 449, 525. — Jodidrato di allilene, 449.
- SPEAR PARKER J., Dosamento del manganese nel ferro speculare, 270.
- SPENCE E ENSOM, Vedi Ensom e Spence.
- SPERLICH A. E E. LIPPMANN, Perossido di benzoile, 527.
- SPILLER J., Residui d'oro e d'argento, 278. SPIRGATIS H., Resina fossile, 613.
- SPRINGMUEHL F., Lacche di anilina, 482.
- STARDEL W., Azione del cloro sul cloruro etilico, 493.
- STALLING W., Colla di gelatina per la fabbrica della carta, 279.
- STAPPF E., Formiato trietilico, 380.

179.

203.

330.

538.

STEIN W., Oltremare, 110, 275, 454 TAPPEINER H., Ossidazione degli albumi-- Caratteri dei calori applicati ai tesnoidi, 731. TATLOCK R. R. Analisi volumetrica. suti, 114, 271, 332, 345, - La soda nella fabbricazione dell'ol-454. TAWILDARAW, Acido dell'ossidazione del tremare. 261. - Oltremare di cobalto, 548. csilene, 361. - Teoria dei colori, 616. TERRY N. M., E H. HUEBNER, Vedi Hübner - Determinazione dello zolfo nell'ole Terry. tremare di allumina, 616. TESSIÉ DU MOTHAY, Preparazione dell'i-STEINBRUECK, Acqua minerale di Neuradrogeno e dell'ossigeno, 167. goczi, 456. Preparazione del cloro, 705. STELZNER A., Quarzo a facce tropezoidali, TRNWICK J., Forni per la ghisa malleabile. 252. STENHOUSE J., Derivati nitrici dell'orcina, THAN C., Formazione dell'ozono nelle 209, 289, 524. combustioni con fiamma, 270. - Derivati amilici dell'orcina, 532. THOMPSON W. G. e Comp., Rosso Africano, STETEFELDT C., Forni di torrefazione, 329. THOMSEN J., Legge di Avogadro, 66, 187, STIASSNY, Azione del fosforo sull'anilina. **26**6. - Cloroplatinato di berillio, 266, 456. STINDE J., Depurazione della gelatina, 276. - Calore di neutralizzazione delle basi STINGL J., Analisi di pietre, 366. inorganiche ed organiche, 283, 457. - Grafite di Stiria, 456. - Costanti dell'idrogeno e dell'ossi-STODDARD J., Concentrazione dell'acido geno, 380. solforico, 519. - Sperienze di corso, 380. STOHMANN, L. SCHULTZE R A. ROST, Tra-- Preparazione del cloro con l'acido sformazione delle sostanze proteiche cloridrico e l'ossigeno, 380. nel corpo dei ruminanti, 439. - Sviluppo di calore nella neutraliz-STOLBA F., Stagnatura a freddo del rame, zazione, 529. - Calorimetro a mercurio, 529. dell'ottone e del ferro, 125. STORY MASKELYNE N., Meteoriti, 454. - Alcune risposte, 529. - Errori in una memoria di Deville - H W. FLIGHT, Notizie mineralogiche, 125. e Troost, 725. THOMSON G., Lega di ferro e manganese STRECKER A., Diazoderivati coi solfiti alnella fabbricazione dell'acciajo, 251. calini, 609. THOMSON W., Dimensione degli atomi, 93. Nuova base dalla stricpina, 720. - B ROSENGARTEN, Vedi Rosengarten THORRY E., Josciamina, 264. e Strecker. THORPE T. E., Azione del bromo sulla e-STRILACX, Bassorabina, 482. tilbenzina, 376. STRUEVER G., Notizie di cristallografia, 84, — н Н. Morton, Acqua del mare ir-179, 327, 476, 521, 714. landese 385, e 526. Notizie mineralogiche, 481. — н J. Young, Distillazione della pa-STRUVE H., Ozono, perossido d'idrogeno raffina sotto pressione, 209, 526. e nitrito ammonico, 525. THUDICUM J. W., Acido crittofanico, 347. SVENSSON N., Solfiti di rame e di argento, Acido acetico e formico nell'urina umana, 436. T THURGAR E CAPON, Fabbricazione della carta, 704.

TISSANDIER, Fabbricazione dell'olio di palma, 703.

Toczynsky F. Platinocianuri e tartrati di berillio, 526.

TALBUTT J. H., Separazione dell'ossido di stagno dall'acido tungstico, 199, 270. - Separazione del manganese dallo zinco, 199, 270.

- TOLLENS B., Corrispondenza di Gottinga, 535.
  - Punto di ebollizione e volume specifico dell'alcool allilico, 384, 606.
  - Composti allilici ed acido crotonico, 524.
  - Trasformazione dell'alcool allilico in alcool propilico, 536, 601, 611.
  - Trasformazione dell'alcool allilico in acido acrilico, 605, 614.
  - E G. MUNDER, Gruppo allilico, 524, 536.
  - E A. RINNE, Composti allilici, 524, 536. Vedi pure Rinne e Tollens.
- Tollinger, Calore atomico dell'azoto nelle sue combinazioni, 106.
- TOMLISON E., Soluzioni saline soprasature, 386.
- Topsög H., Determinazione del cloro, bromo e jodio, 354.

TRIBEEGLADSTONE, Vedi Gladstone e Tribe,

- **TROOST L. B P. HAUTEFRUILLE, Volatilizzazione apparente del silicio e del boro,** 606, 625.
  - - Cloruri ed ossicioruri di silicio 606, 617, 627.
  - - Fenomeni caloriferi che accompagnano la trasformazione dell'acido ipoazotico in azotico e l'introduzione di questi due corpi nel composti organici 707, 624.
- TRUHLING, Colori ad olio applicati allo stucco calcare, 125.
- TSCHERMAK G., Silvino, Kainite e Kieserite 522.
- TUCHSCHMID C., Influenza della temperatura sul potere rotatorio molecolare, 524.

- E O. FOLLENTUS, Solubilità del solfuro di carbonio nell'alcool 528.

TUCHSCHMID, Determinazione dell'idrato sodico, 531.

- B BOLLEY. Vedi Bolley eTuchschmid.

TURNGEL E. E F. WIBEL, Vedi Wibel e Tuengel.

#### U

- ULEX, Solfo nel gas del carbon fossile, 203.
- ULOTH, Preparazione del cloruro mercurioso, 525.
- UNGEREARE A., Fabbricazione della fucsina, 513.

- URBAIN V. B E. MATHIRU, Vedi Mathieu e Urbain.
- URECH E., Composto di acetone con acido cianidrico, 445.
- Urz L., Fermentazione dell'acido lattico, 275.

#### ٦

- VALSON C. A., Proprietà modulari delle soluzioni saline, 625.
- VERSMANN F., Idrato e alcoolato di clorale, 457.
- VIERORDT K., Uso dell'apparecchio spettrale per determinare le sostanze coloranti, 285, 366, 443.
- VINCENT C. W., Cottura dell'olio di lino, 517.

VINTSCHGAU M. VON, Tirosina, 264.

- VOGEL A., Azione dell'acido solforico diluito sopra l'amido, 102, 457.
  - Scomposizione del ferri-cianuro potassico alla luce, 103.
  - Germogliazione dei semi, 350.
  - Reazione alcalina dell'ossido e del nitrato di argento, 451.
- VOGEL H., Sensibilità del ferriciamuro potassico alla luce, 99, 254, 278.
  - La compagnia del gas idrossigeno in New-York, 206.
  - Immagini fotografiche invisibili , 721.
- VOGT G. B C. GIRARD, Vedi Girard e Vogt.
- VOHL H., Composizione dell'acqua del Reno, 352, 456.
  - Oleometria, 485.
  - Composti della nicotina coi cloru-
  - ri di zinco e cadmio, 494.
- VOHLARD J., Scomposizione del cianogeno coll'acido cloridrico alcoolico, 385, 526.
- VORBRINGER H., Dosamento del ferro in forma di fosfato, 379.
- VORLEY, Polazizzazione delle superficie metalliche, 450.

#### W

- WAGNER A., Acque ammoniacali delle fabbriche del gas, 350.
- WAGNER P., Apparecchio per determinare l'anidride carbonica, 526.
- WAGNER R., Determinazione della durezza delle acque, 278.

XXVI .

- Estrazione del rame, 350.

- WAHL W. H., Bagno maria a livello costante, 344.
- WALDERSTRÖM J. A E A. ALMEN, Alterazione dell'urina per l'uso esterno dell'acido carbolico, 345.
- WALDIE R., Nuovo minerale di Burmah, 451.
- WALLACH O., Composti del cloral coll'anilina e la toluidina, 535, 605.
  - **B** H. WICHELHAUS, Nitrazione del  $\beta$  naftol, 266.
- WALLENN, Depositi elettrici di rame ed ottone, 450.
- WANKLYN J. A., Analisi del latte, 454.
- WARNER R., Esplosioni delle caldaie a vapore. 419.
- WARRINGTON E., Solubilità del fosfato della cenere delle ossa nell'acqua contente anidride carbonica, 129, 290.
  - Solfocianuro nel solfato ammonico del commercio, 208.
- WARTHA V., Esperienze di corso, 100, 455.
  - Idrato di solfuro di carbonio, 187.
  - Solventi dell'azzuro d'indaco, 287.
  - Rosso di Adrianopoli, 445.
  - Ricerca dello zolfo, 445.
- Tintura in rosso turco, 699.
- WATTS, Spettro del carbonio, 450.
- WEBER R., Zolfo amorfo, 352.
  - Composto di acido solforico e acido nitrico, 548, 561.
- WEDDIGE A., Azione del solfidrato potassico sul cloruro di benzoile, 553.
- WEIDEL H., Carnina, 559, 605.
- WEIGELT C., Azione dell'aria sul mosto, 448.
- WEILD J., Estratto di carne di Liebig, 435.
- WEINECK I., Fosfato ramico-sodico, 264.
- WEINHOLD A., Rovesciamento della linea del sodio, 455.
- WEISE K. v., Analisi del petrolio, 336.
- WEITH, Non esistenza del cianuro di stricnina, 445.
  - E MERZ, Vedi Merz e Weith.
- WELDON, Rigenerazionei del biossido di manganese, 76.
- WERNICKE W., Perossidi preparati coll'elettrolisi, 269.
- WESELSKY P., Nuovi derivati della resorcina, 98, 457.
  - Cianuri doppj, 264.

- Azocomposti della resorcina, 530.
- WITHWORTH J., Fabbricazione dell'acciajo 489.
- WIEBEL F., Analisi di un femore subfossile, 102, 610.
  - Oro d'Islanda, 102, 456.
  - E TH. SIMON, Vedi Simon e Wibel.
  - E E. TUENGEL, Formazione dell'azzurrite, 102, 356, 605.
- WICHELHAUS H., Derivati acetilici dell'ammoniaca, 266.
  - E O. WALLACH, Vedi Wallach e Wichelhaus.
- WIEDEMANN C., Estrazione dell'oro e dell'argento, 437.
- WIRLAND F., Acido solfopirotartrico, 93, 269, 452,
- WIESNER, Osservazioni sul cotone, 697. — Fibre tessili indiane, 697.
- Rintracciamento del legno nella carta, 704.
- WILBUR C. A. E W. WITTSESEY, Determinazione dell'ossido ferroso nei silicati, 342.
- WILL H., Sinalbina nella senapa aiba, 270. WILLIAMS W. M., Ferro ed acciajo bruciati 291.
- WILLIGK E., Ossidazione della paraffina, 363.
- WILLM E. R A. WURTZ, Vedi Wurtz e Willm.
- WIMMEL TH., Punto di fusione e di solidificazione delle sostanze grasse, 561.
- WIMMER, Pasta e polvere per rafforzare la fermentazione, 118.
- WINDHAUSEN, Nuova macchina pel ghiaccio, 517.
- WING, Solfati del cerio, 206.
- WISLICENUS J., Atomicità dell'argento, 98.
  - Acido  $\beta$  jodopropionico, 266, 457.
  - Acido idracrilico ed acidi lattici isomeri, 444.
  - Anidride lattica, 494.
  - E PONOMAREFF, Azione della pol-
- vere di rame sul cloruro di acetile, 444. WITTLESEY W. E C. A. WILBUR, Vedi Wilbur e Wittlesey.
- WOBHLER F., Apparecchio per la formazione dell'acqua, 93, 274.
  - Diffusione di gas, 96, 455.
- WOHL E EULENBURG, Vedi Endenburg e Woki.

- WOLFF E., Ricerche sul valore nutritivo dei differenti foraggi, 176.
- WOLKOW ANNA, Azione del toluensolfocloruro sulle amidi, 202.
  - Derivati della benzoilparatoluenamide 448.

— Amidi dei solfacidi aromatici, 726.

- WOLTERS W., Cloruro di etile monoclorurato, 553.
- Wood C. H., Reattivo per l'idrato di cloral, 457.
- WREDEN F., Derivati dell'acido canforico, 201, 271, 727.

- Acido canforico, 528.

WRIGHT, Azione dell'acido bromidrico sulla codeina, 201, 209, 493.

- Azione dell'acido bromidrico sugli alcaloidi dell'oppio, 532.

- WRINKLE L. F. J., Precipitazione della magnesia coll'allumina, 342.
- WROBLEVSKY E., Solfacidi dell'ortobromotoluene, 106, 452.

— Derivati della metatoluidina, 375, 377.

- Nuovi bibromotolueni, 448, 493.

- Bromotoluidine isomere, 493.

- Derivati dell'ortotoluidina, 525.
- WUNDER G., Cristalli nei fondenti al cannello, 341, 353, 494.

--- Sull' isotrimorfismo dell'ossido di stagno e dell'acido titanico e sulla zircona, 527.

-- Composti di stagno e titanio cristallizzati dalle perle di sal di fosforo e borace, 727.

WURTZ A., Azione del cloro sull'aldeide, 627.

- B E. WILLM, Olio di colza, 562.

YOUNG J. E THORPE, Vedi Thorpe e Young.

v

77

- ZAENGERLE M., Regolarità nei pesi atomici. 528.
- ZAHN W., Metodo per ricavare un liquido limpido dal sangue, dal latte e da altri liquidi animali, 345.
- ZAPALSKY, Azione dell'acido carbolico sugli albuminoid, 425.
- ZEPHAROVICH V. v., Geminati di Augite nel Basalte di Schönhof, 183.

— Cerussite, 476.

- Atacamite di Australia, 522.
- --- Diaforite e Freislebenite, 522.
- ZETTNOW E., Composti di acetato sodico con acqua, 457, 564.

- Apparecchio per filtrare, 561.

ZINCKE TH., Nuova serie d'idrocarburi aromatici, 282, 443.

- Ditolile, 358.

- Modificazioni del benzofenone, 528.
- -- Serie della benzoina, 721.
- ED A. FRANCHIMONT, Vedi Franchimont e Zincke.
- ZININ N., Azione dello zinco sopra composti clorurati e bromurati, 201, 527.

- Derivati della desossibenzoina, 273. ZOEPPRITZ Z., Legge di Avogadro, 66.

ZOELLER PH., Tè dell'Imalaja, 439.

ZORN W., Azione degli idroacidi sugli alcaloidi della china; 552.

ZOTTA E LINNEMANN, Vedi Linnemann e Zotta.

ZWICKY R., Asciugamento della lana, 696.

ZWENGER C. ED F. ERNST, Vedi Ernst e Zwenger.

## INDICE DELLE MATERIE

Abelmoschus tetraphillos. Fibra tessile nuova, 698.

Atacamite, 522, 714.

- A c c i a j o. Dosamento del fosforo 96, 454; dosamento del carbonio 271; acciajo bruciato 289, 291; impiego del ferro e del manganese nella sua fabbricazione 334; combinazione del processo Bessemer col Martin nella sua fabbricazione 354; confronto dei metodi per determinarvi il carbonio 352; uso dell'analisi spettrale nella sua fabbricaziane, 362; stato del ferro e del silicio in esso 450; fabbricazione 489; azione del freddo 250, 514.
- Acetale. Nei prodotti più volatili della fabbricazione dello spirio 640.

— monoclorurato. Sua formazione dall'etere biclorurato colla potassa alcoolica 190.

- A c e t a m i d e. Azione dell'ipobromito sodico 110; composto col clorale 186.
  - clorurata 106, 454.
  - jodurata 106, 454
- Acetato calcico. Distillazione col butirato calcico 279, 289, 379.
  - di etilbenzina 376.
  - potassio. Elettrolisi 552.
  - di sodio. Suoi composti coll'acqua 457, 561.
    - trietilico 2173.

Acetilbenzina. V. Acetofenone.

Acetilene. Nel gas illuminante 204; suo bicloruro 464.

- A c e t o. Fabbricazione col metodo Pasteur 516.
- A c e t o f e n o n e. Azione del cloro 98; derivati 403, 404, 457, 607.
- A c e t o n a f t a l i d e. Binitrata 722; monobromurata 722.

A c e t o n e. Formazione dal bromuro di propilene, dal metilcloracetol e dal propilene clorurato, per l'azione dell'acqua 95; nell'ossidazione dell'acido isobutirico 406; sua esistenza nelle sostanze colloidali 376, 495; formazione per l'azione del cloruro di calcio sulla glicerina 436; suo composto con acido cianidrico 445; formazione ossidando l' isopropildime-

tilcarbinol 448; formazione dal dijodidrato di allilene 449; suo compesto con l'ossido di mercurio 495.

Acetone biclorurato, 449; dalla dicloridrina 553.

— etilato. Sua identità col propilmetilacetone 279.

- joduro 553.
- monoclorurato, 449, 553.
- Acetoni. Loro ossidazione 539.
- Acetopiperidina, 98, 268.
- Acetorosanilina, 527.
- A c e t o t o l u i d e. Derivati nitrati 201. Vedi pure Toluidina.
- A cidi a zosolforici, 187, 191, 383, 433, 442.
  - solfammici 191, 383.
- Acido acetico. Densità di vapore 202; nell'ossidazione dell'acido butirico

di fermentazione 267; determinazione 343: nell'urina umana 436; nell'Argemone Messicana 454; nella fermentazione della crusca 544.

— — b i b r o m u r a t o. Dall'azione del bromo sull'alcool 356.

— — biclorurato. Azione del cianuro potassico sul suo etere, 690-

445.

acetonsolforico 443.

— aconitico 248.

- adipico. Dal mucico 614.

albuminşolforico543.

— amarinico 273.

- ametinico. Dal diamilene 185.

— a m i d o b e n zo i c o. Azione dell'ipobromito sodio 440; azione del solfuro di carbonio 266, 457; della serie meta 384.

— amidobinitrobenzoico.191.

— amidosolfobenzidico 685.

— amidosolfomesitilenico, 268.

- amidosolfotoluenico Diversi isomeri 266, 457.

— antrachin.osolforico. Spettro di assorbimento 556.

— antraconico, 640; identità coll'acido mellitico 644.

antraflavinico 289, 494.

— antranilico. Dal bibromamidobenzoico 267; trasformazione in metabromobenzoico 374.

- apocrenico 624.

— arachidico. Per l'azione della potassa sull'acido erucico 365.

— arsenico. Azione dell'acido cloridrico 557.

aspartico. Suoi derivati 93,
 269; dalle sostanze proteiche animali e vegetali 547.

— a v i c o. Rinvenuto nelle penne di un uccello marino 562.

— benzilbenzoico 443.

— benzilico. Per l'azione della potassa sulla benzoina

Acido benzidrilbenzoico 443.

— benzoico. Azione del bromocloruro di fosforo 379; sua presenza nell'Argemone Messicana 454.

— benzoilbenzoico. Dall'ossidazione del benziltoluene 443.

--- benzolsolforico, 285.

— borico. Suo solfato 97, 456, 605.

 bromobenzoico. Sua trasformazione in acido isoftalico 196, 599; proprietà 384; della serie orto 267, 493.

bromobenzolsolforico
 Dall'acido solfanilico 96, 598.

- bromocumarilico 99.

- bromomalonftalico 199.

— bromosolfotoluenico 451; diversi isomeri 605.

butirico. Normale 238; ossidazione di quello di fermentazione 267; di diverse provenienze 385, 607; dalla fermentazione della crusca 544; dalla essenza di Heracleum 720.

— canferinico 557.

— canfolico 120, 121.

— canfonico. Sua costituzione 119, 120, 121; azione degli acidi jodidrico e cloridrico 201, 528, 537.

caprinico, 279.

 caproico. Normale 344, 349, 560; dalla fermentazione della crusca 544; dall' alcool essilico 721.

— carboamidobenzoico 271.

cianacetico.Elettrolisi 443.
cianidrico. Azione de clo-

ro sulla sua soluzione alcoolica 108. — cianico. Azione sulla acroleina 108.

cianurico. Sua reazione 109,
 453; trasformazione in formamide 360.

— citrico. Azione dell'acido bromidrico 248, 548.

 — cloridrico. Calore che si rende libero nell'azione dell'ossigeno su di esso 189; sua esistenza nel succo gastrico 361; modo di depurarlo dell'arsenico 557.

— clorocromico. Azione dell'ammoniaca 614.

 clorofenolsolforico. Diversi isomeri 484.

XXX	
Acido clorometilsolforoso.	Acido dinitroanisico 732,
Prodotto di trasformazione degli acidi	723.
clorometilsolforosi 524.	dinitroftalico 525.
- cloronitroglicerinsol-	- dinitrometaamidoben-
forico 537.	zoico 722.
— cloropropionico. Azione	- dinitroossibenzoico
dell'ammoniaca sulla modificazione $\alpha$	491, 533.
406, 451.	— dinitroparamidobeų.
- clorosalilico 369.	zoico 722.
- colico. Azione del tricloruro	— diossibenzoico. Nuovo
di fosforo e della potassa 280, 493.	532; dal nitrotoluene 533. — disolfobenzoico 532.
- crenico 624.	- disolfocumarilico 99.
- crisanisico 191; sua costi-	- disolfodibromoantra-
tuzione 533, 722. — crittofanico. Nuovo acido	cenico 126.
dell'urina 347.	- disolfodicloroantrace-
— crotonico. Costituzione 524.	nico 126.
- cumarilico 99.	— disolfotoluenico 538.
- cumidinico. Dall'ossida-	- ellagico. Dal gallato stilico
zione del durol 262, 457.	599.
- desossalico, 493.	— etilbenzilico,288.
- diazobenzolsolforico.	— etildiacetico, <b>524, 54</b> 9.
Azione del solfito sodico 609.	🛶 etilenlattico. Sale doppio
- dibromoamidobenzoi-	zincico-calcico 280 ; azione del latte di
c o 267, 381.	calce sul derivato monoclorurato 280,
- dibromobenzoico, 381.	492; Purificazione 493 - Vedi pure A-
— dibromomuconico, 532.	cido lattico di fermentazione.
— dibromonitrobenzoico	- etilenprotocatetico
384. Del	603. — etilidenlattico. Azione
- dibromopropionico.Dal	del latte del calce sul suo derivato mo-
bromuro dell'alcool allilico 605.	nojodurato 280, 492; studj 435; - Vedi
— dicarbopiperidinico	pure Acido sarcolattico.
974. — diclorobenzoico. Nuovo	- erucico. Nell'olio del seme
- dictorobenzoico. Nuovo 448.	di uva 365: scomposizione colla potas-
- diclorofenoldisolfori-	sa fusa 365.
c o, 184, 457	— exaamidoslbuminsol-
- diclorosolfofenico.	forico 543.
Azione dell'acido nitrico 442.	- exaidroftalico 199, 447.
- dietilprotocatetico539.	- exanitroalbuminsolfo-
<ul> <li>difenildisolforico 448.</li> </ul>	rico 543.
- difenilmonosolforico.	- fenaconico. Suoi sali 725.
448.	— fenico. Vedi Fenol. — fenilossibenzoico 107.
- diglicolamidico 403,	$\rightarrow$ fenilsuccinamico 448.
260, 407; azione del nitrato di argento 264	the standard on Doldingo
- diglicolico. Costituzione	benzolsolfòrico 599.
113, 260, 437, 457.	- ferrico. Suo sale baritico 532.
→ diidracrilico 266. → dimetaossibenzoico	- fluobenzoico 268.
	- fluoridrico. Determinazio-
554,607. — dimetilprotocatetico	ne 623.
532.	- formico. Trasformazione in
	•

.

•

,

Digitized by Google

•

alcool metilico 164, 384, 551; presenza nell'urina umana 436; dalla fermentazione dèlla crusca 544; sintesi per mezzo di esso 553.

— fosforico. Determinazione 200; determinazione volumetrica colle soluzioni di uranio 437; determinazione nei concimi 458.

— fosforoso. Sua ricerca 440.

— frangolinico. Distillazione sullo zinco 607.

— fumarico. Dal solfomaleico 93; suoi sali 725-

→ gallico. Azione dell'ossicloruro di fosforo 192; azione dell'acido arsenico 264; formazione 564, 607; eteri 599.

— glicerinclorosolforico. Azione dall'acido nitrico 537.

- glicocoilico 280.

-- glicolico 98, 528, 538.

- glicolinico, 528.

- gliossilico 99, 493.

-- gluconico, 434, 602.

— glutamico. Dalle sostanze proteiche vegetali ed animali 547.

— idracrilico 266, 444.

— idroftalico. Azione dell'acido jodidrico 447.

— idromuconico 614.

— idurulico. Dalla scomposizione dell'acido solfodialurico 539.

— iponitrico 550; esperienze calorimetriche 607, 624.

— iposol foroso. Per l'azione del vapor d'acqua sullo zolfo 602.

— ippurico. Azione dell'ipoclorito 110

is o b u tiric o. Trasformazione in aldeide ed in alcool 96; ossidazione 406, 484; dall'ossidazione dell'alcool butilico di fermentazione 267.

 isoftalico. Dal bromobenzoico 496, 599.

— is opirom ellitico. Sua non esistenza 198.

— isosuccinico. Formazione del suo etere 611.

— isotoluico. Per l'ossidazione dello xilene 361.

- itaconico. Elettrolisi 729.

Acido jodobezoico. Diversi isomeri 444.

 $\rightarrow$  jod opropionico. Azione dell'ammoniaca sulla modificazione  $\beta$ , 106, 151; azione dell'argento 266, 457.

— joscinico 95.

— lanico 563.

 lattico. Nell'urina di un trichinoso 102;attitudine alla fermentazione
 275; formazione dallo zucchero 289; costituzione dei diversi isomeri 444.-Vedi pure Acido etilentattico ed Acido etilidenlattico.

— lattonico 434, 609.

— leucorosolico 550.

— mellitico 198; sua formazione dai carbone 610, 611.

- mellofanico 199.

— mesacanforico 727.

— metaamidobenzoico 381—V. Acido amidobenzoico.

— metabromobenzina 369; dall'acido antranilico 374, 382; azione del percloruro di antimonio 448—V. Acido bromobenzoico.

— metasolfobenzoico, 493. — metilenprotocatetico 603.

molibdico. Suo solfato 97,
 456,605; dosagio 200; azione dell'acqua ossigenata 352; suo impiego nella tintura700.
 monobromofenetolsol-

forico 527.

— monocloroacetico. Azione sulla piperidina 94, 268; azione dell'acqua 288; dall'ossidazione della cloridrina 449; azione sulla trimetilfosfina 844; azione sulla metilguanidina, 723.

monoclorobenzoico 360
 -Vedi Acido benzoico monoclorwrato.
 monoclorocitramalico 618.

— monoclorocrotonico 382; dalla riduzione del triclorurato 544. Vedi anche Acido monocloroquartenililico ed Acido monoclorotetracrilico.

— monocloroquartenilico 548.

— monoclorotetracrico 548.

-- muconico 532, 611.



Acido α naftilcarbonico. Oșsidazione 552.

— naftilpurpurico. Suoi derivati 400, 284, 379, 457.

— n i o b i c o. Cristallizzazione dal borace fuso 600.

— nitrico. Determinazione col metodo di Schlösing 353; sua formazione nelle terre 439; composto con l'acido solforico 548; esperienze calorimetriche sulla sua introduzione nelle sostanze organiche 607, 621, 624; determinazione nell'acqua 613, 626, 730; scomposizione col calore 724.

— nitroanisico. Azione dell'acido nitrico e solforico 525.

— nitrobenzolsolforico 534.

nitrococcusico 534.

- nitrofluobenzoico 268.

— nitronaftolico407.

— nitroossinaftoico.ldentità col nitronaftol 380.

— nitroso. Suo solfato 97, 456, 605; determinazione e riconoscimento 341; proprieta 549; esistenza e formazione nel suolo 620, nei limiti e nelle aqua 621, 626.

 nitrosolfobibromobenzoico 605.

 nitrosolfomesitilenico 268.

- oppianico. Azinne dell'acido solforico 188.

 ortobromobenzina 368, 369; dall'ortobromotoluene 377; formazione 267, 382; azione del percioruro di fosforo 604.

- ortoossibenzoico 369, 532.

ossalico. Rigenerazióne 202,
 352, 455; solubilità 274; dalle fabbriche di garacina 483.

ossalurico. Sintesi 533, 620.
 ossicaprilico. Azione del calore 449.

- ossimetilfenoformico 267.

— ossipicrico 104, 434, 457, 606.

— palmitico. Nell'olio del seme di uva 365. **▲**cido paradipamalico´**266.** 

— paraossibenzoico. Dall'azione della potaòsa fusa sul solfobenzoico 269.

 — parasolfobenzoico 493, 604.

— paraxilico. Costituzione 353

— picrico. Dal nitroanisico 525.

— pimelico 121.

- piperonilico. Sintesi 603.

— piridincarbonico. Dall'ossidazione della nicotica, 267.

— pirogallico. Dall'acido clorofenolsolforico 184; dall'ematoxilina 286; azione dell'anidride ftalica 366,535.

prenitico 499.

— prenomalico 198, 199.

— propilensolforico 530.

— propionico. Derivati 263, 457; sintesi coll'etilene 553; formazione coll'ossido di carbonio e gli alcoolati 723.

— protocatetico. Dall'acido ossibenzoico 533; costituzione 533; suo isomero 603; formazione dall'acido solfoossibenzoico 604.

- pseudourico. Azione dell'acido solforico 539.

— guartenilico 549.

— racemico 494.

— rosolico 495, 549.

— salicilico. Dal metabromobenzoico 369; dall'ortobromobenzoico 382.

— sarcolattico, 280,483,492, 526—Vedi Acido etilidenlattico.

— 'serico 563.

- silicico. Adoperato per fissare i colori 448.

silicopropionico 540.

— solfanilico 96; trastormazione in bromobenzolsolforico 596; ossidazione 599; nuovo modo di formazione 685.

— solfoantrachinonico 126

- solfobenzoico 407, 452.

— solfocumarilico, 99.

- solfodibromobenzinico

605.

solfodialurio 539.



Acido 'solfodiazobenzinico 96.

- solfofumarico 93, 277.

- solfoglicolico.Dall'azione dell'acido solforico sulla cloridrina 406.

- solfomalico 93, 452.

— solfoossibenzoico. Azione della potassa fusa 603.

— solfopirotartrico 269, 452.

– solfopseudourico 539.

— solforico. Fabbricazione 76, 125; derivati organici 190; calore molecolare dei suoi idrati 266; azione del percloruro di fosforo 378; concentrazione 519; determinazione volumetrica 525; composto con acido nitrico 548, 561.

— solforico fumante. Preparazione 432.

— solforoso. Vedi Anidride solforoso.

— solfosalicilico. Diversiisomeri 604.

— 'solfotoluenico 451, 536.

- stannico. Cristallizzazione dal sale di fosforo e dal borace fuso 727.

— stearico. Nell'olio del seme di uva 365.

— stifninico. Vedi Acido ossipicrico.

- succinico. Trasformazione nel glicol corrispondente 548.

— tannico. Nella conservazione dei vini 439; natura e costituzione 492.

— tartrico. Rigenerazioni dai bagni delle tintorie 202, 352, 455.

tartroftalico 199.

— tereftalico 96; dalla bibromobenzina 108; dal timole 112; dall'acido solfanilico 598.

- tetracrilico 549.
- tetraidroftalico 199.
- tetrolico 549.

timochinonsolforico
 412.

tioidrobenzoico 534.

titanico. Quello cristallizzato
 dal sale di fosforo non è anatase 282,
 456, 493; azione dell'acqua ossigenata 352;
 isotrimorfismo coll'ossido di stagno 527;
 cristallizzato dal borace 727.

A cido toluensolforico. Ossidazione 604; derivati 604.

toluilsolfotionico 380.

- tribromoacetico.Dall'ossidazione del bromal 356.

— · tricloracetico 265, 457, 607, 620, 627.

— triclorobenzoico 364.

— triclorocrotonico 265, 382, 457.

— triglicolamidico113,260, 407.

- tritionico. Nuovo modo di formazione 366.

- tungstico. Separazione dall'ossido di stagno 199.

— uramidobenzoico 271, 617.

– uramididoippurico 271.

— uramidosalicilico 274.

- urico. Azione dell'ipobromito. sodico 110.

— valerico. Dall'ossidazione del geraniole 185; normale 239, 548, 601; di diverse provenienze 267, 451.

— xilico 353.

A conitina cristallizzata 606,620, sua azione fisiologica 606, 621.

A c e nitum Lycoctonum. Nuovo alcaloide rinvenutovi 334.

Acqua. Temperatura assoluta di ebollizione 73; azione del ferro 94, 450; formazione 95, 271; origine dei nitrati nell'acqua potabite 102; acqua d'idratazione 104, 455; teoria della sua eliminazione nelle sostanze organiche 114; analisi 267; acqua potabile 278; azione calorifica nelle soluzioni 284; acqua delle miniere di carbon fossile 289, 291; 455; acque minerali delle provincie venete 322; analisi dell'acqua dei Reno presso Colonia 352, 456; determinazione dell' anidride carbonica nell' acqua dei pozzi 384; analisi dell' acqua del mare irlandese 385, 526; acqua minerale di Neuragoczi 456; depurazione dell'acqua col ferro 484; determinazione dell'acido nitrico 610, 613, 730; acqua di cristallizzazione e d'idratazione 725; determinazione delle sostanze organiche nell'acqua 728; determinazione dell'ammoniaca 729;

# XXXIV

- A c q u a ossigenata. Azione sul sangue contenente solfuro di ammoniaca 345; azione sugli acidi titanico e mollipdico 352; studj 525.
- Acridina 107, 453, 554, 605; derivati nitrici 554.
- Acroleina. Vedi Aldeide acrilica.
- Afanesite 327.
- Albite 480.
- A l b u m i n a. L'acido carbolico quale reagente di essa 343; suoi derivati 543; azione dell'acqua 709.
- Albuminoidi, 375; loro sdoppiamento 380; azione del fenol 425; ossidazione 494; azione dell'acqua e del succo gastrico 707.
- Alcali. Determinazione nei silicati 604.
- Alcaloidi. Azione dell'acido solforico sugli alcaloidi naturali 402, 428, 207; determinazione quantitativa degli alcaloidi della china 439; iperjoduri di alcaloidi 440, 543, 547; alcaloidi dell'etilene 433; alcaloidi dell'oppio 536; azione degli idracidi sugli alcaloidi della china 532.
- A l c o o l. Temperatura assoluta di ebollizione 73 ; formazione dal cloruro di acetile 113; azione del cloro 267; azione sopra i sali 288, 493 ; ricerca in esso dell'alcool amilico 440; ricerca nel cloroformio e nell'idrato di cloral 454; determinazione dell' acqua 528; reattivo 626.
  - acetilbenzinico 98.

- altilico. Punto di ebollizione e volume specifico 384, 606; formazione per l'azione del cloruro calcico sulla glicerina 436; volume specifico 533; formazione dalla dicloridrina 536; trasformazione in alcool propilico 536, 601; ossidazione 536, 602; trasformazione in acido acrilico 603, 614.

— a milico. Composto col cloral 186; distillazione con l'acqua 208; normale 314,601; ricerca nello spirito 440; distillazione coll'acqua e l'alcool butilico 628.

Alcoolato di bromal 355.

- di clorale. Azione del percloruro di fosforo 100, 364, 457, 605.
- Alcool benzoico. Azione dei cloruri di cianogeno 33; azione del nitrato di urea 39.

A i c o o l but i l i c o. Formazione del terziario dal joduro d'isobutile 95; formazione del normale dal cloruro di butirile 113; sintesi del normale 133; 141, 432; costituzione del normale 160; distillazione di quello di fermentazione coll'acqua e l'alcool amilico 628. Vedi alcool isobutilico.

- c e t i l i c o. Composto col clorale 186.

- essilico. Dall'essenza di Heracleum 720.

 etalico. Derivati nitrici 628.
 Alcooli. Nuova classe 98, 457; nuovi processi di sintesi 113; calcolo del loro numero 448; ossidazione dei terziarii 726.

Alcool is obutilic o 96; suoi derivati 408, 451; formazione dal normale 258; formazione dal trimetilcarbinol 435.

– isotoluilenico 611.

— metilico. Fabbricazione 129, formazione dall'aldeide formica 551,164; composto col clorale 186.

- pseudoeptilico 449.
- silicoeptilico 544.
- stilbenico 611.
- tolanico 357.
- toluilenico 684.

Aldeide. Composto colla solfaldeide 196; azione del cloro 266, 382, 457; azione del bromocloruro di fosforo 596; azione dell'urea e della solfurea 606.

— a crilica. Azione dell'acido cianico 108; distillazione secca del suo composto coll'ammoniaca 433; formazione trattando la glicerina col cloruro calcico 436; costituzione 444.

b e n z o i c a. Azione dell'ossamato etilico 93; azione dell'idrogeno nascente 209; azione dell'ossicloruro di carbonio 269: produzione per l'azione del cloro sugli eteri benzilici 537; formazione dall'ossido etilbenzilico col bromo 587.

— benzoica monoclorurata 537.

- bibromurata 408.

— biclorurata. Azione del cloruro di fosforo 461, 463, 614.

butirica. Azione dell'ammoniaca 46. Aldeide crotonica triclorurata 383.

- en antica. Composti colla benzamide e la nitrobenzamide 93; prodotti di condensazione 203.

— formica 95, 164.

— isobutirica 96; dal trimetilcarbinol 435.

— monoclorurata. Dall'azione del percloruro di fosforo sull'etere biclorurato 98; composto con l'alcool 190.

– naftoica 60.

— propionica 231; dall'azione del cloruro di calcio sulla glicerina 436.

— protocatetica 603.

— salicilica. Azione delle monoamidi 350.

— valerica. Preparazione e proprietà della normale 315; derivati 359, 373; monociorurata 359; solforata e seleniata 359.

Alimentazione del bestiame 459.

- Alimenti. Assimilazione negli animali 458; falsificazioni 706.
- Alizarina. Fabbricazione 77, 253, 350, 544, 556, 609, 699. 702; prodotto secondario della sua fabbricazione 404, 124; costituzione 283, 431; spettro di assorbtmento 556.

Allile. Bromuro 446; cianuro 536, 601.

- Alliiene. Per l'elettrolisi dell'acido itaconico 729.
- Allilici composti. Loro costituzione 446, 559, 607.
- Alloxana, Azione dell'urea 539.
- Allume. Nella solfatara di pozzuoli 387.
- Allumina. Precipitazione con l'ammomoniaca 342; per preparare tessuti impermeabili 486; trovata in un pulmone umano 493.
- Alluminati. Rapporti col silicati e solfuri 86.
- A logen in a. Sostanza per impedire le esplosioni delle caldale 519.
- Alsbolan. Presenza del litio in quello di Soaelfeld 543.

A malgama. Di idrogeno 272; di piombo 366.

Amide acetica. Vedi Acetamide.

— etildiacetica 549.

tricloroclorotonica
266.

- Amidi. Azione del cloruro di benzoile sulle amidi dei solfacidi aromatici 726.
- A m i d o. Trasformazione colla diastasi 272; azione'dell'acido solforico 402, 457; colla di amido 438; preparazione del suo sciroppo 486.
- Amido-acetato fenico 729.
- Amido-cromato potassico 553.
- A m i d o d e r i v a t i. Loro diretta formazione nelle serie aromatiche 723.
- Amigdalina. Nella vitia sativa 526.
- A m i l e. Allofanato 197; uretana 198; caprinico 279; acetato 318; joduro normale 317; aceazione dello zinco etile sul joduro 375; gallato 600.
- Amilendinitrina 530.
- A milene. Azione dei cloruro di nitrosile 201; formazione di uno nuovo dall'etildimetilcarbinol 448, 526; azione dell'acido nitrico e del bromo sul suo ossido 530; amilene dalla paraffina 526.
- Ammine. Loro diagnosi 453.
- A m m o n i a c a. Azione sul fenol 95, 451; composto col cloral 95; derivati metallici 98; potere dissolvente allo stato liquido 270; solubilità del suo ossalato 271; apparecchio per i corsi 282, 455; costituzione della sua soluzione acquosa 284; suo nitrito 525; produzione durante la fermentazione 626; suo reagente 706.
- A nalisi. Spettrale quantitativa 359, 366, 374, 443; uso dell'analisi spettrale nella fabbricazione dell'acciajo 363; cause di errore nell'analisi volumetrica 454; elementare 343; spettrale per determinare le materie coloranti 285.
- Anidride acetica. Azione del bromo 201, 282, 457.

— amidocanforica 272, 528.

— antimoniosa. Isodimorfismo con quella arseniosa 85.

- arsenica. Azione dell'acido cloridrico 557, 606.

— canforica. Azione dell'acqua su quella bromurata 201; amidata 528.

— della carboneina del naftol 540.

— carbonica. Sua compressibilità 72; nell'aria dei luoghi abitati 354;

Digitized by Google

#### XXXYI

determinazione nell'acqua dei pozzi 384; formazione nelle terre 439; influenza della luce diversamente colorata nella sua scomposizione dalle piante 490, dosamento secondo Pettenkoffer 495; determinazione quantitativa 526.

Anidride fosforica. Azione dell' cssicloruro di fosforo 722.

— della ftaleina del naftol 534.

- lattica 494.

- solforica. Composti con diversi sali 109; 456.

— solforosa. Azione del bromocloruro di fosforo 380; come disinfettante 428; sua ricerca 440; azione sul cloruro platinico 602; azione sui fosfati 612, sugli arseniati, arseniti, vanadati e ossalati 613.

Anidrite 327, 328.

Anglesite 327.

Anilina. Azione del cloruro di solfo 100,457,545; azione del cianogeno 109, 453; azione dell'ipobromito sodico 110; azione del fosforo 330; azione dello zolfo 357, 445; del solfuro di carbonio 457; azione del joduro di metile 542; azione sul cloral 535, 603. Nero di anilina 953; inchiostro di anilina 353.

— binitrata 360.

— bromurata 367.

Anisol. Derivato isobutilico 265, 456; azione del cloruro di benzile 589.

- Anortite 327, 481.
- Anticombustibili 338, 351.
- Antimonio. Suo solfato 97, 436, 606; calore di neutralizzazione dell'ossido di trietilantimonio 284.
- Antimonite 327.
- Antracen-alizarina. Nuova sostanza colorante 355.
- An tracene. Rosso di antracene 79, 118; mononitrato 98; azoossiantracene 98; azione dell'acido solforico 126, derivati 271, 546, 556; formazione dall'acido frangolinico 607; purificazione 701.
- Atrachinone. Monoossiantrachinone 126; prodotti nitrogenati 191,727; ossiimidoidrossilantrachinone 432.

A patite. Quadro delle sue forme 183; forme nuove 183, 327, 481, 714.

Apofillite 181.

- Apocodeina 385.
- Apocynum. Nuova fibra tessile 253.
- Apomorfina 404, 428.
- Appretti. Nuovi 252, 333.
- A r a go nite. Farmazione 88; isomorfismo col nitrato sodico 100; geminati 182.
- Arenaria. Analisi 456.
- Areometro. Per i corsi 288.
- Argentatura. Dei fili di cotone, lana e seta 118; del vetro 204; della seta 204, 487.
- Argentite. Nuove forme 521.
- A rgento. Atomicità 98, 434; sottossido 98; jodonitrato 98; separazione dell'oro 104, 605; fluoruro 402; separazione dal rame 119; modo di riconoscerlo 122; amalgamazione dei suoi minerali 123; riduzione dai bagni 125; azione della luce sui suoi sali aloidi 189, 288; azione del calore sul suo nitrito 201, 207, 449, 525; estrazione 437; reazione alcalina dell'ossido e del nitrato 451; relazione fra assorbimento chimico e ottico nei suoi sali aloidi 496; analisi dell'argento di Hildesheim 547; stato attuale del processo di estrazione 721.
- Argentopirite 719.
- Argille. Ricerche analitiche 240; rinvenimento in un polmone umano 280; determinazione del loro valore 488.
- Aromatica serie. Considerazioniteoretiche 379, 381, 382, 442, 530.
- Aromatici composti. Nitrazione in soluzione alcoolica 266, 436-
- Aromatici idrocarburi. Nuova serie 283, 443.
- Arsenico. Comparazione dei metodi di determinazione 339; sua ricerca nel solfuro di antimonio 348; sua presenza nella polvere di una stamperia 348; sua ricerca 440; distinzione dai sali mercurici nel processo Reinsch 454; eteri dei suoi acidi 606; nelle tapezzerie 703.
- Asciugamento. Coi mezzi artificiali 276.
- Asparagina 93, 683.
- Assinite. Nuovo modo di orientazione 181; nuove forme 182.
- A tomi. Loro dimensione 93; teoria del loro collegamento 402.

Atomici pesi. Regolarità 528. Augite 183.

Aurina 528, 699.

Azoossitolueni, eloro derivati 727. Azorite, 523.

- A z o t o. Calore atomico 106; sali del suo protossido 292, 376, 460, 524; sua determinazione nei composti ammoniacali 376.
- Azzurrite. Formazione artificiale 402, 456, 605 ; osservazioni cristallografiche 717.

Azzurro di Berlino 266.

Babingtonite 480.

- Baco da seta. Malattia 384, 498.
- Bagno maria. A livello costante 341; valvola di sicurezza 379.
- Barbabietole. Analisi 432; estrazione dello zucchero 485, 619.
- Bario. Preparazione economica del suo clorato 77; composti del suo cianuro con altri cianuri 264; ferrato 532.
- Barite. Determinazione volumetrica 523.

Baritina 481, 719.

Basi. Calore di neutralizzazione delle basi organiche e inorganiche 283.

Bassorabina 483.

- Benzaldeide. Vedi Aldeide benzoica.
- Benzamarone. Derivato dalla desos-
- sibenzoina 273. Benzamide. Composto col clorale 93, 186; azione dell'ipobromito sodico 110; punto di fusione 382; trasformazione in acido bromopriobenzoico 382; derivato bromurato 538.

Benzilbenzina 283, 443.

Benzile: Formazione nell'azione della potassa alcoolica sulla benzoina 287; per l'azione dell'acetato argentico sul bromotolane 357; studj sulla serie 721.

Benzilfenile-Vedi Benzilbenzina.

Benzilidenossamide 93.

Benziltoluene 283, 358, 443.

- Benzina. Azione dello zolfo 98, 456, 605; purificazione 105, 456, 605; modo di riconoscerla 125; costituzione dei suoi derivati bisostituiti 366; suoi solfacidi 524; suo exacloruro 603.
  - amidobromurata 367.

Benzina biamidica nuova 264.

– bibromurata 408, 451.

- bromonitrata 367. Trasformazione in ortonitrofenol 368.

— bromurata. Azione del sodio e del joduro di metilene 376.

— Cloronitrata. Preparazione e trasformazione dei diversi isomeri 369.

-- dinitrica 360.

— exaclorurata 36ł.

- fluorurata 268.
- isobutilica 265.
- jodonitrica; trasformazione in acido metabromobenzoico 447.

— jodurata; dallo stagno trietilfenile 97.

— metilpropilica; dal timole 112.

- → nitrata; formazione dal geraniole 185.
- Benzofenone. Azione del percloruro di fosforo 107; formazione dal difenilmetane 443; due modificazioni 528.
- Benzoile. Azione dell'amilene sul suo perossido 527; proprietà del suo bromuro 587.

Benzoilnitroanilide 272, 527.

Benzoilparasolfotoluenamide. Azione del percloruro di fosforo 448.

Benzoilsolfurea 360.

- Benzoina 287; studj sulla sua serie 722.
- Benzonitrile. Derivato bromurato 538.
- Berberis vulgaris. Esame delle sue bacche 390, 538.

Berillio. Suo cloroplatinato 266 — Vedi Glucínio.

Berillo dell'Elba, Analisi. 361.

Betaina fosforica 541.

- Bicromato potassico. Composto con l'acido nitrico 102; azione dell'ammoniaca 553.
- Birra. Essenza per trasformarla in Bockbier 276.

Bismark. Colore di questo nome 488.

- Bismuto. Suo solfato 97; formazione del suo perossido per elettrolisi 269.
- Biuret. Suoi derivati 197; formazione dall'etere allofanico 374.
- Blenda 714.

# XXXVIII

Bleu di difenilammina 332.

- Bohemeria nivea e tenacisima. Nuova fibra tessile 335, 486.
- Borsce. Formazione di cristalli nelle sue perle 341, 353, 494.
- Borneol. Costituzione 120, 121.
- Bornesite. Nuovo principio zuccherino 624.
- Boro. Volatilizzazione apparente 625; ossicloruri 628.
- Bossina. Preparazione 386.
- Brionicina. Identità colla nitronaftalina 724.
- Bromal. Suo idrato 336.
- Bromo. Impegato invece del cloro nell'analisi 190; estrazione dai residui 731; determinazione nei composti col platino 354; determinazione volumetrica 525; determinazione col processo Carius 601; adoperato come reagente del fenol 608; azione della luce 615; punto di fusione 725.

Bromobenzoato di etile 538. Bromuro di allile. Azione di HBr 446.

di amile normale 317.
 di azotile 615.

— di benzile. Dall'etere etilbenzilio 587.

— di benzoile. Dall'etere etilbenzilico 587.

--- di butile 149, 563.

— di butilene, 96; trasformazione in aldeide isobutirica 435.

— di etile. Dall'etere etilbenzilico 587.

— di etilen e. Azione dell'ammoniaca 109; azione dell'acqua 449, 525.

- di etilidene. Formazione 596.

— d'isobutile bromurato. Identità con quello di butilene 96.

- → d'isocrotile 424.
- di propile 563.

- di propile bromurato 95.

— di propilene, 95; dal bromuro di allile 446.

 di propilene bromurato 96.

- trimetilenico 446.
  - di solfo 263.

Bronzo. Con fosforo 488, 512, 706.

- Brucina. Pei saggio dell'acido nitrico 271; sali doppi coi cobalto e nickelcianurj 610.
- Bruno di anilina. Sofisticazione con carbone 252 - Vedi Nero di anilina.
- Bucato. Nuova sostanza per preparario 518.
- Burmah. Nuovo minerale rinvenuto in questo luogo 451.
- Butilammine 108, 158, 542.
- Butile. Azione della potassa sui joduro normale 113, 257; cioruro 148; bromuro 149; joduro normale 150; acetato 154; cianuro 157; azione dello zinco metile sul joduro 375; carbonato 541; ossido 542; bromuro 149, 563.
- Butilene. Dall'joduro di butile normale 151, 258-V. Bromuro di butilene.
- Butilglicole. Dall'acido succinico 547.
- Butirato di butile 456.
  - di calce. Distillazione coll'acetato 279, 289, 379; acqua di cristallizzazione 542.

#### C

- Cadmio. Calore di combustione 565, 607, 630; influenza della cristallizzazione nel calore svolto nella combinazione del suo ossido 623.
- Caffé. Falsificazione 705.
- Calfeidina. Azione dell'idrato baritico 92, 268.
- Caffeina. Costituzione 92.
- Calamine. Loro analisi 497.
- Calcare. Ricerche analitiche sui calcari 210; calcare di Bleiberg 329; formazione artificiale dei calcari dell'organismo 623.
- Calcio. Calorico specifico 62; preparazione per l'elettrolisi del cloruro fuso 63; modo di rendere filtrabile il suo ossalato 494: spettro 617.
- Calcinazione. Influenza della calcinazione sul calore svolto per la combinazione degli ossidi metallici 620, 622.
- Calcoli vescicali. Ricerca della sentina 619.
- Caldaje a vapore. Esplosioni 119; impedimento delle incrostazioni 519.

- Caledonite 748.
- Calore atomico. Dell'azoto 106.
- Calore di scomposizione 608.
- Calorico specifico. Dei solidi e liquidi 434; dei gaz 493; del calcio, indio e rutenio 64; dei liquidi 450; rapporto fra il calorico specifico dei gaz a pressione ed a volume costante 428.
- Calorimetro. Inesattezza di quello a mercurio 529; à ghiaccio 561.
- Camomilla. Esame della sua essenza azzurra 98, 457.

Canalizzazione. Nuovi sistemi 405.

Canfora. Per conservare dalla putrefazione 119; costituzione 119; composto coll'acido nitrico 538; ossidazione e derivati nitrici 357.

Canfene cristalizzato 727.

- Caolino. Saggio di differenti caolini 114.
- Caoutchouch. Implego nella fotografia 350; principio zuccherino estratto da quello di Borneo 606, 624.
- Caprinato di amile 279. — di metile 279.

Caprinone 279.

Capronato di essile 724.

Caproliti. Loro composizione 211.

- Caramel. Azione dell'anilina 724.
- Carbamato ammonico. Tensione di dissociazione 609; dissociazione e ricondensazione 720.
  - benzilico 36, 44.

Carbonato butilico 542.

- calcico. Cause del dimorfismo 87, 494; isomorfismo col nitrato sodico 98, 400, 456; acqua che contiene 528.

— difenico 269.

- et ilico. Formazione nell'elettrolisi dell'acetato potassico 552.

- Carbone. Adoperato quale antitodo 124; influenza della pressione sui gaz che assorbe 201, 495; sua polvere come combustibile 520; nuovi studj 626.
  - ferroso 648.

- fossile. Esportazione #14; sua produzione nel mondo 202; gaz che racchiude 552.

-- di ossa. Fabbricazione 119, 254.

Carboneina della resorcina 535

Carbonio. Dosamento nell'acciajo 271, 339, 352; suo stato nell'acciajo 339; sua condizione nel ferro e nell'acciajo 450; spettro 450; determinazione nel ferro ; ossidazione 610.

Carbovareraldina 373.

- Carminio. Carattere spettroscopico della sua soluzione 471.
  - d'indaco. Sua preparazione 353.
- Carne. Conservazione 278, 516, 704; nuova base dell'estratto di Liebig 435, 559, 605; conservazione e trasporto 562.
- Carniina. Nuovä base dalla carne 435, 559, 605.
- Carta. Suoi surrogati 253; che può lavarsi 276; al cloruro dl argento 278; uso della colla di gelatina per la sua fabbricazione 279; impiego deila paglia nella sua fabbricazione 335; scoprimento in essa delle fibre legnose 704; fabbricazione 704.

— nera per imballaggio 339.

— pergamena 699.

Case. Loro fabbricazione economica 278. Caseina. Per ispessire i colori 702; azione dell'acqua 709.

- Cellulosa 566.
- Cemento. Composizione 170; colorazione 337, 455; selenitico 519.
- Cerio. Suoi solfati doppj 205.
- Cerite. Suoi metalli 271.
- Cerussite. Di Kirlibaba 476.
- Chimica. Relazione fra forma cristallina e composizione chimica 84; legge di meccanica chimica 449; mode della chimica moderna 616; processi chimici 722.
- China. Impiego della polarizzazione per riconoscere il valore delle sue corteccie 536; studj sulla sua corteccia 720.
- Chinina. Azione dell'acido cloridrico sul suo solfato 552.
- Chiluria, Composizione del sangue in questa malattia 742.
- Cianamide. Azione sui cloridrati di anilina, toluidina e metilammina 267.
- Cianati aromatici 453.
- Cianato fenico. Suoi polimeri 409; dalla feniluretana 453.
  - potassico. Suo isomero 196.

Cianilina 409.

Cianoformio 554.

Cianogeno. Trasformazione del suo joduro in guanidina 105; azione sull'anilina 109, 453; azione dell'acido cloridrico sulla sua soluzione alcoolica 385, 526; azione sulla trifenilguanidina 109, 453; ricerche termochimiche sui suoi composti 626.

Cianometina. Derivati 486.

- Cianurato sodico 109.
  - fenico 453.
  - naftilico 453.
  - tolilico 453.
  - xilico 453.

Cianuro di allile 536, 601.

— di bario. Composti con altri cianuri 264.

— di butile 157.

— di carbonile. Esperienze per produrlo 553, 728.

— di etilene. Per l'elettrolisi dell'acido cianacetico 443.

— di potassio. Azione sulla bromonitrobenzina 97.

di propile 238.

— di stricnina. Sua non esistanza 445.

- Cinabro. Forma cristallina 523.
- Cincona. Nuovo alcaloide rinvenutovi 128, 290, 379.
- Cinconina. Azione dell'acido jodidrico e cloridrico sul suo solfato 552.
- Cineraria marittina. Usata per fabbricare carta 704.
- Cloache. Utilizzazione delle loro materie per concime 276.

Clorale. Azione dell'idrogeno e dell'ammoniaca 95,452; composto coll'alcool 100; composti con alcooli ed amidi 186, 376, 457; formazione dall'aldeide 196; azione del promocloruro di fosforo 599; azione dell'anilina.

- crotonico 382.

i drato. Saggio 267; purezza
 452; ricerca dell'alcool; studj 457, 564.

Ciorato baritico. Preparazione economica 77.

- potassico. Scomposizione col calore 621.

Cloridi 456.

- Cloridrato di morfina. Azione del cloruro di calce 102.
- Cloridrina del glicole. Composto colla stricnina 92; azione dell'acido solforico 406; ossidazione 449, 525.

— proplienica. Azione dell'anidride fosforica, dell'ammoniaca e del bromo 530.

Cloro. Preparazione 76, 264, 518; determinazione nei composti di platino 354; calore che si svoige nella sua prepazione con l'ossigeno e l'acido cloridrico 380; determinazione volumetrica 325; azione della luce 615; atomicità 726.

Cloroacetamide 106,554.

- Cloroacetol. Azione dello zinco-metile 375.
- Cloroacetone, 449, 525.

Cloroamidofenoi 607.

- C l o r o b e n z o l. Dall'azione dell'ossicloruro di carbonio sulla benzaldeide 269.
- Clorobromidrina. Azione del percloruro di fosforo 537.
- Clorobromojodidrina 537.
- Clorobromonitrina 537.
- Clorobromuri di carbonio. Nuovi 593.
- Clorobromuri di propilene, 530.
- Clorocianometina, 486.
- Ciorocromato potassico. Azione dell'ammoniaca 553, 664; azione dell'anidride azotosa 645.
- Cloroetilbenzina404.
- Cloroformiato fenico 269.

Cloroformio. Modo di riconoscerne piccole quantità 409; reazioni 453; ricerca dell'alcool 454; azione del bromo 593.

- Clorofilla. Nell'olio di uliva 240.
- Clorojodidrina. Azione del perbromuro e del percloruro di fosforo 537.
- Clorojodopropilene. Azione della potassa alcoolica 449, 525.
- Clorometria. Inutilità del solfato ammonico ferroso 527.
- Cloronitroamidofenol, 607.
- Cloronitrobenzina. Diversi isomeri 369.
- Cloroplatinato di berillio 266, 456.
- Cloropropilene 449.

Clorotoluidina 837.

Cloruro di acetile. Trasformazione in alcool 113; azione del rame e dell'argento 444.

— di al li le Dall'azione dell'anidride fosforica sulla cloridrina propilenica 530.

— dialluminio. Come disinfettante 119, 172. 276.

— diamile normale, 346.

— ammonicozincico. Nella pila a biossido di manganese 661.

Cloruro antimonioso. Azione dell'acqua 360.

— di azotile. Dal clorocromato potassico 615.

— di azoto. Proprietà esplosive 723.

— di benzile. Azione sulla benzina, sul toluene ecc. 283; dall'azione del bromo sull'etere fenilbenzilico 537; azione sull'anisol 589; azione sul fenol 590.

— di benzolle. Azione dell'acido solforico 107,451,537; azione del solfidrato potassico 553.

— dibromobenzoile 604.

— di butile normale 148, 865.

— dibutirile. Trasformazione in acido butirico 443.

— di cadmio. Composto colla nicotina 494.

- dicalcio. Disidratazione 339.

— di carbonile. Azione sul fenol, sul cresol, sull'aldeide benzoica ecc. 269.

 di cianogeno. Azione del gassoso e del solido sull'alcool benzoico 34, 35; formazione del gassoso dal clorocromato potassico 615.

— di clorobenzoile 537.

— di clorocrotile 121.

- cromile. Azione dell'ammoniaca 614.

di dietilsilicio 540.

— di etile. Derivati clorurati 377, 493.

di etile biclorurato. A zione dell'alcolato sodico 273, 493, 553.
 di etile clorurato 493,
 533.

Cloruro di etilidene 553.

etilossalico 529.

— di etilossiossalile 619.

- ferrico. Dissociazione della sua soluzione acquosa 545; per purificaze le acque 546.

 fosforoso. Azione su anidridi e cloruri 378; sull'acido benzoico 379.

di iridio. Sui composti 536.
 di jodio. Azione suljoduro d'isobutile 95, 267, 456.

— mercurico. Riduzione per mezzo dell'acido ossalico alla luce 525.

— di nitrosile. Azione sopra alcuni composti organici 201.

pirofosforico 608.

pirosolforico 378.

— platinico. Azione dell'acido solforoso e dei bisolfiti 602.

- Cloruro di propile 565.
  - di propionile. Trasfòrmazione in alcool propilico 413.
    - di silicio 627.
    - di silicoeptile 724.

— disodio. In cubi trasparenti 352.

— di solfo. Azione sull'anilina 100, 545.

- di solfocarbonile 267.
- solfotoluico 380.
- di solforile 377.

— di zinco. Composto colla nicotina 494.

- C o b a l t i n a. Relazione fra forma emiedrica e proprietà termoelettriche 89.
- C o b a l t o. Peso atomico 264, 640; preparazione del suo perossido per elettrolisi 269; separazione dal nikel 494; derivati dei suoi luteo e roseo-sali 538; suoi composti seiatomici 640.
- Cobalto-cianuro baritico. Composti con altri clanuri 264.

Coca. Potere nutritivo 256.

- Cocciniglia. Falsificazione col solfato baritico 330; carattere spettroscopico della sua soluzione 471; suoi colori 483; sua materia colorante 534.
- Codamina, 526.
- Codeina. Azione dell'acido solforico 128; azione dell'acido bromidrico 201.

6



XLII	
209, 493; azione del cloruro di zinco	Crisolite 86.
586.	Cristalli. Relazione fra forme e com-
Colla. Di gelatina per fabbricare la car-	posizione 84; formazione nei fondenti
ta 279; per stoffe 698.	al cannello 341, 333, 494.
Colloidali sostanze.Contenen-	Cristallizzazione. Influenzanel
ti mercurio ed acetoni <b>292</b> , 376, 495, 525.	calore svolto nella combinazione del-
Colori. Loro carattere sui tessuti 114,	l'ossido di cadmio, 623.
271, 332, 345; fissazione coll'acido sili-	Cristallografia. Manuale di Mar-
cico 118; teoria 616.	tius-Matzdorff 327.
— di anilina. Statistica 205;	Cromati 614, 615. Cromato amidopotassico 614.
applicati durevolmente sul cotone 203; falsificazione 279; rigenerati dalle stof-	- di cromo 264.
fe 700.	— dinicheled'ammonia-
— lucidi. Applicati sulla por-	ca 106, 450.
cellana 80.	- purpureo-cobaltico 640.
— a d o l i o. Applicati allo stuc-	Cromometria 101, 455.
co calcare 125.	Cronstedtite 126.
Colza. Purificazione del suo olio 562.	Crotonamide monoclorura-
Combinazioni chimiche. Va-	ta 541.
riazioni di volume e pressione che le	Crotonitrile, 601.
accompagnano 445, 493.	Crusca. Fermentazione 544.
Combustione. Nuovo fornello 96;	Cumarina. Azione del bromo 95; de-
dell'idrogeno e dell'ossigeno con fiam-	rivati 99, 379.
ma fuliginosa 380.	Cuojo. Artificiale 487, 704.
Concime. Dalle ostriche fossili 362; artificiale 458.	Cuprite. Formazione 456. Curarina. Ricerca legale 348.
Condensazione, 446.	Curcuma. Sua materia colorante 126.
C o n d r o d i t e. Identità della sua forma	454; per tingere la seta in bruno 701.
con quella umite 477.	Curcumina, 124, 454.
Coniina. Sintesi 46, 380, 453; azione	Cuscinetti. Lega per fabbricarli 513.
dell'ipobromito sodico 440.	D
Copie. Liquido per copie 276.	<b>1</b>
Corallina gialla 528-Vedi Aurina.	Dambonite. Derivati nitrici 607, 620.
Coriaria ruscifolia. Suo prin-	Damboso. Derivati nitrici 607,620;
cipio velenoso 454.	formazione dalla bornesite 624.
Coruleina 447, 535.	Densità. Degli elementi in confronto
Corulina 447.	a quella dei loro ossidi 445; di alcuni
Cotone. Imbianchimento 125, 696; e- mostatico 350; olio del suo seme 703;	liquidi 450.
studi 697.	Descloizite, 521. Desossibenzoina, Suoi derivati
Coton polvere 386, 455, 556-Ve-	273.
di Pirossilina.	Destrina. Saggio nello zucchero di
Cresol. Azione del cloruro di carbo-	canna 272.
nile 269; dal catrame 356.	Diacetamide, 267.
— ortobromurato375,767,	Diaforite 523.
493.	Diamante. Azione di un'alta tempe-
Cresiluretana, 269.	ratura 435.
Criptopina 536.	Diamidoantrachinone 191, 192.
Crisene, 107, 556; derivati nitrici 556.	Diamidotimole 112.
Crisoberillo, 86, 714.	Diamilene. Costituzione 185, 456.
Crisochinone 556. Crisoidrochinone 556.	Diamine toluileniche. Diver-
	si isomeri 376, 558.

.

1

•

1

- Dianilidrotimochinone 449. Diazobenzina. Azione del fenol sul suo solfato 107; azione dei solfiti 609 Diazocomposti. Costituzione 640. Diazonitrotoluene. Azione dell'acido jodidrico 557. Diazoortobromometatoluen e 493. Diazoortobromoparatoluen e 493. Diazoresorcina, 531. Diazoresorufina, 530. Dibenzilurea 40. Dibromantracene 126. Dibromobenzina 367. Dibromocumarina 95, '99, 207. Dibromofenetol 527. Dibromoor totoluidina 525. Dibromotimochinone 112. Dibromotoluene 375; diversi isomeri 493; nuovo 525. Dibromotoluidina 375, 377. Dibromuro di cumarina 95 207. Dibutilammina 108. Dibutile 358. Dibutilossamide 408. Dibutilossaminato etilico 108. Dibutiraldina 48. Dicarbossilsofocarbanilid e 266. Dicloracetone. Nuovo 449, 553. Diclorallilene 266, 383. Diclorantracene 126. Dicloridrina, Ossidazione 449, 525. 524, 535, 536, 553; azione del percloruro di fosforo 537; preparazione 537. Dicloridroso triacetilico727. Diclorochinone 404. Dicloruro di cumarina 99. Dietilcloretína silicica 540. Dietilfosfina 364. Dietilina. Azione del percloruro di di fosforo 537; bromurata 537. Difenilallofanato amilico 195. etilico 195. metilico 195.
- D i f e n i l a m m i n a 332; nuovo colore che ne deriva 203.

- Difenilbiuret 495.
- D i f e n i l e. Suo nitrocarbonato 269; tetranitrato 359; azione dell'acido solforico 448; nuovi modi di formazione 551.
- Difenilmetane 443, 528. Vedi Benzilbenzina.
- Difenils olfurea. Azione dell'acido nitroso 403.
- Difenilurea 195.
- Diffusione. Esperienze di corso 96, 455.
- Diglicolamidato con nitrato di argento 264.
- Dildrotetraazoresorufina 531.
- Diimido-idrossilantrachinone 432.
- Dijodidrato di allilene. Trasformazione in acetone 449.
- Dilatazione. Dei gaz 430; dei liquidi 450.
- Dimetilanilina 549.
- D i m e t i l b e n z i n a. Dalla dibromobenzina 408 ; cristallizzata 271 ; nuova 353.
- Dimetilcimidina 542.
- Dimetilcumidina 542.
- Dimetile pentaclorurato 466; azione del bromo 593.
  - tetraclorurato 464.
- Dimetilfosfina 530.
- Dimetilpseudopropilcarbinol 375.
- Dimetiltoluidina 542.
- Dimetilxilidina 543.
- D i m o r f i s m o. Cause di esso nel carbonato di calcio 87.
- Dinitroanilina 360, 493.
- Dinitroanisol.525.
- Dinitroantrachinone 191, 192.
- Dinitrobenzina 360; trasformazione in bromonitro 368.
- Dinitroclorofenol. Dall'azione dell'acido nitrico sugli acidi clorofenolsolforici 184, 185, 457, 606.
- Dinitrofenol. Nuovo 445.
- Dinitronaftalina 493.
- Dinitronaftol 266, 380.
- Dinitroparaacetotoluide 557.
- Dinitroparaacetotoluidina 558.

# XLIV

Dinitrotimol 448.

- Dinitrotoluene 557, 558.
- Diossitimochinone 112.
- Dipeptonė 707.
- Dipropile 358.
- Disdiaclasti 710.
- Disinfettanti 173, 428, 611.
- Disolfoammoniato potassico 187.
- Disolfoidrossiazotato potasico 187.
- D i s s o c i a z i o n e. Sua teoria 533; delle soluzioni di cloruro ferrico 545; esaminata dal punto di vista della termodinamica 564.
- D is t i l l a z i o n e. Simultanea di acqua e di alcooli insolubili 628.
- Ditolile 358, 443.
- Doratura. Dei fili di cotone, lana e seta 118; della seta 204, 487.
- Dulcite. Formazione artificiale 607, Durol. Ossidazione 262.

# E

Ebano artificiale 703.

- Ebollizione. Punto assoluto 73.
- E l e m e n t i. Distribuzione nelle diverse parti di una pianta degli elementi minerali ed organic; 210; sistema degli elementi 289; densità degli elementi comparata a quella dei loro ossidi 445.
- Elettricità. Influenza sulle lamine di saponina 121.
- Elettroccapillari fenomeni616.
- Elettrolisi. Di alcuni composti 267, 455; dei derivati sostituiti dell'acido acetico 443; dell'acetato potassico 552.
- Elettromotrice.Forza elettromotrice in contatto dei metalli 450.
- Elettrotermiche esperienze 605.
- Emateina 285, 286.
- Ematoina. Nuova sostanza colorante del sangue dei vertabrati 256.
- Emotoxilina 285, 286.
- E miedria. Relazione colle proprietà termoelettriche nella pirite e nella cobaltina 89.
- Eosite. Nuovo minerale di Leadhills 496.
- E picloridrina. Azione del fenato potassico 527; azione del miscuglio di a-

cido nitrico e solforico 537.

- Epidoto 718.
- Epiossifenilidrina 527.
- Eptilene. Nell'ossidazione del trietilcarbinol 448, 449.
- Eritrite. Derivati 607, 620.
- Esacloruro di benzina 603.
- Esaidruro di pirene 555.
- Escrementi del pipistrello 384, 606.
- Esculetina 374.
- Esculina 374; derivati acetilici 374.
- Eserina. Nuova materia colorante azzurra che ne deriva 563.
- E s s e n z a. Di camomilla 98, 457; di geranio indico 485; per la birra 276; azione della calce sul cloridrato di essenza di terebentina 727; sintesi dell'essenza di ruta 280.
- Essile. Joduro 721; acetato 721.
- Essile ( $\beta$ ). Joduro 264.
- Estratto. Di carne del Liebig 385; di carne 559.
- Et al. Derivato nitrico 628.
- Etenpiperidindiamina 541.
- Etere. Temperatura di ebollizione assoluta 73; saggio 124; condensazione dei vapori nella distillazione 333.
  - acetico. Saggio 124.
  - aconitico. Punto di ebollizione 248.
  - allofanico. Azione dell'anilina e dell' etilammina 197; trasformazione in biuret 374.
  - biclorurato. Azione del percloruro di fosforo e dell'acqua 98; costituzione 190; azione della potassa 531.
    - butiletilico 151, 154, 258.
  - carbonico. Formazione dall'ossalico 203.
    - cloroossietilico 973.
    - → dietildiacetico549.

— etilbenzilico. Azione del cloro 537; azione del bromo 586.

- etilclorobenzilico 537.
- etildiacetico 548.
- etilfenilico 537.
- etilisocrotilco 121.
  - etilico dell'eugenole

554.

etilparaossibenzoico.

Azione dell'ammoniaca 723. E tere fenilenico 451.

- gallico 599.
  - glicerico 724.
  - isosuccinico 611.

— metilbenzili;co. Azione del cloro 537.

— metilico dell'eugenole 554.

 ossalico. Azione sulle etilammine 265; formazione per l'azione dell'acido cloridrico sul cianogeno alcoolico 385; azione dell'amalgama di sodio 493, 528, 538.

— pentaclorurato 190.

— picrico. Azione dell'ammoniaca 723.

- propargilico 434.
- -- seiclorurato 467.

- silicico. Azione dello zinco etile e del sodio 540.

- silico-dietilacetonico 540.
  - silicoeptilico 540, 724.
  - silicopropionico 540.
  - stiroletilico, 376,

 tetraclorurato. Sua formazione dall'alcoolato di clorale 100, 364.

— toluisolfotionico 380.

- uramidobenzoico 647.
- Eteri ammici aromatici. Composti cogli eteri cianurici 526.
  - cianurici. Composti cogli eteri ammici aromatici, 526.
    - isodicianici 195, 452.
  - degliacididell'arsenico 606.
    - nitrosi. Costituzione 372.

- solforici. Formazione dai nitrati 272.

— valerici normali 542.

E tile. Formazione del suo acetato nell'elettrolisi dell'acetato potassico 552; bisolfuro 533; peso specifico e dilatazione dell'etilsolforato; gallato 599; glicerato 538; joduro di tetraetilfosforico 282.

Etilacetone 550.

E tilammina. Azione dell'ipobromito sodico 110; azione dell'etere allofanico 197; separazione delle etilammine coll'etere ossalico 265, 457; calore di neutralizzazione 284.

- E t i l b e n z i n a. Azione del bromo 370; formazione 551.
- Etildiacetamlde 549.
- Etildibenzoina 287.

Etidimetilcarbinol 448.

- E t i l e n e. Tetrafenilato 107, 451; suoi alcaloidi 453; triclorurato 465; azione del suo joduro sopra l'acetiluro di rame 552; formazione per l'elettrolisi dell'acetato potassico 552; sue basi 535; suoi eteri solforici 538.
- Etilendiamina 535.
- Etilensolfamile 538.
- Etilensolfoetile 538.
- Etilensolfofenile 538.
- Etilensolfometile 538.
- Etilfenilacetone. Ossidazione 539.
- Etiiformiamide 273.
- Etilmetilacetone 279.
- Etilossaiato potassico. Azione del percloruro di fosforo 529.
- Eudiometri. Che hanno perduto i fili 128: a reofori di carbone 194.
- Eugenole, Suoi derivati 554, 607.
- Euxant on e 535.
- Exilene. Dalla paraffina 526.

#### F

- Fahlerz 714.
- Fagiuoli. Analisi di diverse varietà 387.
- Farina, Falsificazione 705.
- Fegato. Suo pigmento 713.
- Feltro. Concia dei peli destinati alla sua fabbricazione 419.
- Femore. Analisi di un femore subfossile 102.
- Fenetol (Fenato etilico). Mono e bibromurato 527.
- Fehile. Fenilcarbammato 195; acetato 354; cianato 453.

Fenildiacetamide.Formazione 409.

Fenilen-naftalina. Vedi Pirene.

- Fenilguanidina 453.
- Fenilossamato etilico 529.
- Feniluretana 269; trasformazione in cianato fenilico 453.
- Fenilxantogenamide 265, 458.

.

- F en ol. Azione dell'ammoniaca 95, 451; azione del solfato di diazobenzina 407; azione del cloruro di nitrosile 204; azione dell'ossicloruro di carbonio 289; nuove reazioni 342; applicazione industriale 350, azione sugli albuminoidi e sui fermenti 425; azione come disinfettan te 428; fenoli sostituiti 440; suoi eteri 527; azione dell' epicloridrina sul fenato potassico 527; sostanze coloranti che ne derivano 534, 610; per trasportare e conservare la carne 562; l'acqua di bromo come suo reagente 608, 706.
  - amidociorurato 606.
  - amidocloronitrato607.
  - benzilato, 589.

— clorurato. Azione della potassa 106, 451; costituzione dei fenol clorurati 183, 267; azione della potassa sull'ortoclorurato 184.

- cloronitrato 438, 606.
- difenilico 448.

— jodurato. Dal nitrofenol volatile 447.

 n i t r a t o. Ortonitrofenol della nitrobromobenzina 368; trasformazione del nitrofenol volatile in jodofenol 447.

- Fermentazione 114, 117; pasta e polvere atte a rafforzarla 118; teoria 426; alcoolica 560, 620, 622; nuova teoria 622, 623.
- Fermento. Azione del fenol sui fermenti 425; fermento alcoolico 620.

Ferrato baritico 539.

- Ferricianuri. Sensibilità alla luce del del ferricianuro *potassico* 99, 105, 254; azione di esso sopra soluzioni ammeniacali di cobalto 272; di glucinio 526.
- F e r r o. Azione dell'acqua 94, 450; dosamento del fosforo 96, 454; pudlaggio 123; stagnatura 125; produzione net mondo 202; invetriatura 203; azione del freddo 250, 333, 454, 511; lega con mangañese 251, 334, 455; determinazione volumetrica 261; bruciato 289, 291; causa per cui allo stato solido galleggia sul liquido 352; dosamento in forma di fosfato 379; condizione in esso del silicio e del carbonio; ridotto dall'idrogeno 440; presenza del rame nei ferrum polveratum delle farmacie 440; dosamento dello

zinco nel ferro galvanizzato 454; ossidazione 456; fabbricazione 459. *Idrato* 545; colloidale 546. *Iodato* 450. *Ossido;* azione dell'idrogeno 94,450; determinazione di quello ferroso nel silicati che ne contengono del ferrico 342; solubilità negli alcali 495.

- Ferrocianuri. Azione delle soluzioni ammoniacali di cobalto sopra quello potassico 438; di potassio adoperato per tingere in verde 515; di glucinio 526.
- Fiamma. Sua costituzione 379; esame della fiamma Bessemer allo spettroscopio 450.
- Fibre tessile. Fibra Ramié 335; fibre indiane 697.
- Fibre muscolari striate. Natura della loro sostanza birifrangente 740.
- Fichi. Analisi della polpa e della buccia loro 211.
- Fieno. Digestione e composizione di una sostanza che si trova in esso insieme al celluloso 379.
- Filtrazione. Nuovo metodo 344; apparecchlo 564.
- Filtri. Di terra cotta 200.
- Flogisto. Sua teoria 363.
- Fluobenzina 268.
- Fluoresceina 447, 534, 555.
- Fiuorescenza. Suoi fenomeni 273; dell'olio di menta pepata 434.
- Fluoriscina 447.
- Fluorizina. Costituzione 353.
- Fluoro. Applicazione dei suoi composti per fabbricare il vetro per la fotografia 454; atomicità 736.
- Fluoroapatite. Con carbonato calcio 126.
- Fluoroglucina. Azione dell'acido ftalico 535.
- Fluoruro di argento 102, 129.
- For aggi. Diverso loro valore nutritivo 176; differenza nell'assimalazione del secchi e verdi 488.
- Formamide. Per la riduzione dell'acido cianurico 360.

- metilica 273.

- Formiato etilico 552. -- trietilico 380.
- Formole, Distruttura 264, 409, 545.
- Fornello. Di combustione 96.
- Fosfati. Solubilità dei fosfati della ce-

cenere delle ossa nell'acido carbonico 290; precipitazione col molibdato ammonico 454; determinazione nei concimi 458.

Fosfato ammonico-magnesico. Azione dell'ammoniaca 355.

- bismutico. Azione dell'anidride solforosa 612.

- calcico. Idem 64%.
- magnesico. Idem 612.

- manganoso. Idem 112.

- metastannico. ldem 643.
- ramico. Idem 642.
- --- ramico-sodico 264.

- stannico. Azione dell'anidride solforosa 613.

- stannoso. Idem 613.
- titanico. Formazione 282.
- uranico-sodico. Azione dell'anidride solforosa 613.

Fosfido di zinco, 289.

- Fosfine 189, 289, 356, 530.
- 'Fosfobasi. Vedi Fosfine.

Fosforite. Sua formazione 436.

F o s f o r o. Suo dosamento nel ferro, nell'acciajo e nella ghisa 96; sua luce 202; suoi composti 289; azione sull'anilina 330; metodo di Dusart per la sua ricerca 348; sua valenza 379; ricerca 440; azione sul bronzo 488. Idrogeno fosforato; preparazione 189; azione degli joduri alcoolici 356; azione degli joduri alcoolici 356; azione dello zinco metile e del joduro di metile 289. Joduro di fosfonio; azione degli ioduri alcoolici 189. Ioduro di tetrametilfosfonio 289. Ossiclorobromuro di fosforo; cristallizzabilità 608, Ossicloruro di fosforo: cristallizzabilità 608; azione sull'anidride fosforica 722.

- rosso. Suo potere assorbente 323.

- Fosfuri d'idrogen o. Considerazioni teoretiche 624.
- Fosgene. Azione sul fenol, cresol, timol, benzaldeide ecc. 269.
- Fotografia 121; applicazione per l'intaglio in legno 273; nuovo cloruro organico 276; sul processo fotografico del Grüne 277; 721.
- Freieslebenite 522.
- Frumento. Fermentazione della sua crusca 544.

- dell'acido pirogallico 535.
  - --- dell'idrochinone 535.
  - del naftol 540.

Ftaleina del fenol 534.

— della resorcina 535.

Ftalina del fenol 534.

- F u c i l i. ll bronzo fosforato nella loro fabbricazione 512.
- Fucsina. Falsificazione collo zucchero 513; trasformazione in altri colori sulle stoffe 515; per tingere in amaranto 700.
- Funghi. Loro sviluppo nelle acque potabili 428, 290; del lievito 560.

Fuoco liguido nuovo 563.

Fuselöl. Acidi grassi del fuselöl d'Uagheria 279.

### G

Galena, Forma cristallina 523.

- Gallato di amile 600. — di etile 599.
- Galleina, 366, 447, 534, 535.
- Galliina 366, 447, 535.

Ganite 451.

- Garangina. Utile che può ricavarsi dalle acque di lavatura della sua preparazione 483.
- G as. Loro ineguale conducibilità pel calore 71, 99, 498, 441 ; relazione fra rifrangibilità e calorico specifico 404, 455; effetti della pressione sulla loro solubilità 129, 290 ; effetti della pressione sul loro assorbimento dal carbone 201; calorico specifico 428, 441, 564 ; dilatazione 430 ; apparecchio per assorbirli 546, 547 ; racchiusi nel carbon fossile 552; dilatazione e compressibilità 620, 749; loro spettri 623.

Gas idrossigeno, in New-York 206.

- Gas illuminante. Esistenza del solfo 203, 445; acetilene 204; depurazione 206, 706; utilizzamento delle acque ammoniacali della sua preparazione 360; potere illuminante 707.
- Gelatina. Depurazione 275; storia chimica 562.

Gelso. Sue foglie 384.

- Generazioni spontane 132.
- Geranio. Essenza del geranio indico 485, 379, 457.

# XLVIII

Geraniene. Isomero del cimene 186. Geraniole. 186.

Germogliazione dei semi 350.

Gesso 329, 524.

- Ghiaccio. Macchine per la sua fabbricazione 276, 437, 517.
- Ghisa. Dosamento del fosforo 96, 454; dosamento del fosforo, del solfo e del silicio 203; forni per la ghisa malleabile 352; dosamento del solfo 454.
- Giusquiamina. Vedi Josciamina.
- Glicerato d'etile 538.
- Glicerina. Nuovi derivati metallici 118; applicazioni 122; nel sapone 276; distillazione e punto di ebollizione 201, 207, 494; patina 338; azione del cloruro di calcio 436; per determinare lo zucchero di uva 354.

Glicolato dietilico 538.

- Glicocolla. Azione dell'ipobromito sodico 110.
- Glicole. Derivato nitrico 628.
  - butilico. Dall'acido succininico 547.

— propilico normale 446. Glicolmetilguanidina 723.

- Glucoso. Suo esame 201, 208, 450 527; ricerca nell'urina 361; dosamento insieme alla destrina 494; azione dell'ossido di rame 553; azione dell'anilina 724. Acido glucosofosforico 57.
- Glucinio, 266; platinocianuro 526; nitroprussiato 526; ferrocianuro e ferricianuro 526--Vedi Berillo,
- Glutine. Per ispessire i colori 702. Gomma. Del Perù 481.
- Grafite. Determinazione nel ferro 344; grafite di Stiria 456.
- Graniti della Scozia e di Donegal 456.
- Grassi. Metodo di estrazione coll'etere 201; punto di solidificazione e fusione 205, 377, 561; come alimento 517; purificazione 562.
- Grassi vegetali. Composizione elementare 82.
- Grasso di cavallo. Per preparare il latte artificiale 562.

Guanidina. Dall'azione dell'ammoniaca sul joduro di cianogeno 405, 457; azione del cianogeno 433.

— fenilica, 453.

- Guanidina trifenilata. Dall'azione del cloruro di solfo sull'anilina 400, 403. — tolilica 435.
- Guanidine sostituite 267.

Guajaco. La sua tintura come reagente 271, 438.

#### H

Humite 123.

### Ĩ

Idroacridina 554. 📿

ldrobenzoina, 269.

- Idrocarburi . Struttura chimica degli idrocarburi non saturi 121, 456; idrocarburi saturi 358, 449; nuova serie d'idrocarburi aromatici 283.
- Idrochinone. Dal clorofenol 184; azione dell'acido ftalico 535.

Idrocotarnina 537.

- Idroelettriche forze. Riduzione all'unità di resistenza del Siemens 450.
- I d r o g e n o. Azione sull'ossido di ferro 94, 430; preparazione industriale 168, 454; calore svolto nella sua combinazione coll'ossigeno 380; sua natura metallica 194; suo amalgama 272; suoi spettri 623; azione riducente dell'idrogeno assorbito dal palladio 732.

Idrossilammina. Suoi cioridrati 606.

- Idrozincite di Auronzo 43.
- limenio, 547, 614.
- Imbianchimento. Nuovo processo 204.
- Incenerimento. Nuovo modo 623.
- I n d a c o. Processo di stampa 254; sua sintesi 254; solventi 282, 287, 458, 699; relazione fra peso specifico e materia colorante 728.
- Indagotina. Vedi Indaco.
- In chiostro. Preparazione dell'inchiostro della china 125; inchiostro di anilina 353.
- Indicano. Determinazione e riconoscimento nell'urina 346.

Indio. Calorico specifico 62; peso atonico 63; formole dei suoi composti 64, 559; calore di combinazione 563, 607, 620; suo idrato 560.

Indulina 80.

<sup>—</sup> metilica, 453.

Indofane 100, 283.

Inuloide 270.

- loscina 95.
- Iosciamina 95, 264, 454.
- Iperjoduri di alcaloidi 440, 543, 547.
- l p e r s t e n i t e. Presenza della zircona 456.
- lpoazotide. Spettro di assorbimento allo stato liquido 265, 455,
- lpoclorite 728.
- Ipoclorito di calce. Determinazione del cloro 705.
- Iposolfiti. Loro composizione 272.
- Iridio. Suoi composti 200; suoi composti etilenici 536.
- lsobiuret. Identità col biuret 197.
- Isobutilepe 424.
- Isodicianati, 195.
- lsobutilbenzina 265. 456.
- lsobutilanisol 265, 456.
- Isoidrobenzoina 269.
- Isonitrili, Allilico 109; nuovo modo di formazione 453.

Isobutile, Joduro 95.

lsopropile. Joduro dall'azione di HJ sul bromuro di propilene 95, 96; formazione del joduro dall'azione di HJ sul pinacone 435.

# J

Jodo. Determinazione nelle combinazioni col platino 354; determinazione 355; modo di scopririo 472; determinazione volumetrica 525. Jodomercurallile, 535.

Jute, Fibra tessile 697.

#### ĸ

Kainite 529. Kieserite 522.

#### L

- Laboratorio. Alcune disposizioni nei laboratorj chimiçi 498.
- Lacche trasparenti di anilina 489.

Lampada. A gas nuova 356.

Lana, Produzione in Europa 202; lavatura col vetro solubile 518; azione della potassa 563, 607; lavatura e tintura 696; imbianchimento 696; asciugamento 696.

- Laudanina 536.
- Laudanosina 537.

Lautopina 536.

- Latte. Influenza dell'alimento sulla produzione del latte di vacca 122; analisi del latte d'ippopotamo 255; analisi del latte 344, 454; composizione 562; costituzione 496.
- Latte artificiale 562.
- Leadhills. Nuovo minerale 496.
- Lega. Di oro per le monete 132; di ferro e manganese 251; simile all'oro 251; di piombo e platino 266; di piombo e palladio di piombo e mercurio, di rame e zinco 366; per cuscinetti 513.
- Legno. Distillazione secca 201; preservazione dagli incendi 354; imbibizione 485; conservazione 704.
- Legno del giappone. Formazione di resorcina per l'azione della potassa fusa 108.
- Legno di noce. Colori 125.
- L e u c i n a. Azione dell'ipobromito sodico 110; nelle materie proteiche vegetali 546; composto col nitrato mercurico 546; coll'ossido di rame 246.
- Licoctonina 354.
- Lievito, Modo di apparecchiario 448; nutrimento del suo fungo 560; determinazione delle materie minerali nel lievito di birra 623.
- Linarite 748.
- Lino. Modo di rendere impermeabili i suoi tessuti 486.
- Liquidi. Azione termoelettrica coi metalli 201, 208; da copie per impressione 276; filtrazione del liquidi spiritosi 255; modo di avere liguidi limpidi dal sangue, dal latte ecc. 345; calorico specifico 450.
- Litio. Sua presenza in alcuni minerali 543.
- Litioforite 456, 728.

Luce Drummont 436.

Lume, Regolatore pei lumi a gas 106.

# 

Macaluhe in Sicilia 503. Macchine. Per il ghiaccio 276. Magnesia, Presipitazione coll'ammo-7

niaca 342 ; separazione dalla potassa e ' soda 550.

Magnesio. Calore di combustione 564, 565, 607, 620.

- Maltó. Apperecchiato senza germogliazione 112.
- Manganese. Sue leghe 169, 706; lega con ferro 251, 334, 455; determinazione come solfuro 199, 270; dosamento nel ferro speculare 270; sua presenza nel sangue 361, 469; preparazione del suo perossido per elettrolisi 269; metodi di analisi del perossido 352; rigenerazione del perossido 76.

Mannite. Nell'olio di uliva 240.

- Marna. Sua influenza nella formazione degli acidi carbonico e nitrico nelle terre 439.
- Mastice colorato 119.
- Meccanica chimica. Sue leggi 449.
- Meerschaluminite 126.
- Melituria. Prodotta dall'uso della trementina 345.
- Melolontonina 608.
- Menta pepata. Fluorescenza del suo olio 454.
- Mercaptano. Perclorometilico 257.
- Mercurio. Suo amalgama con piombo 366; nelle sostanze colloidali 376; composto del suo ossido coll'acetone 495.
- Mesitilene. Azione del cloruro di nitrosile 201; solfacidi 268.
- Metaldeide. Nei prodotti volatili della fabbricazione dello spirito 539.
- Metallammine 98, 455.
- Metalli. Azione termoelettrica coi liquidi 201, 208, 386; produzione di lustri su di essi 253; nuovo processo pel loro esame 334; forza elettromotrice del loro contatto 450.
- Metapeptone, 707.
- Meteorite. Loro costituzione 451; analisi di quella di Danville 456.
- Metileaprinile. Identità coll'essenza di ruta 280.
- Metilcloroacetol 95.
- Metildifenilammina. Nuovo colore che ne deriva 202.
- M e ti l e n e. Joduro 122, 525; azione dello zinco metije sul joduro 375; azione del sodio e della bromobenzina sul joduro 376.

- Netilfenilacetone. Sua ossidazione 539.
- Metilformamide 273.
- Metilfosfina 530.
- Metilguanidina. Azione sull'acido cloracetico 723, 453.
- Metilnarcotina 128.
- Metilpropilbenzina.Daltimole112.
- Metilurammina 453.
- Milza. Suo pigmento 713.
- Minerali. Arrostimento di minerali <sup>•</sup> contenenti zolfo 352; nuovi minerali di Leadhills 494; di Burmah 454.
- Molecolari composti 725.
- Molecole. Loro teoria 444.

Monazite, 480.

- Monticellite 480.
- Mordenti 704.
- Morfina. Azione del cloruro di zinco 101, 457; dell'acido nitroso 101; saggio allato alla stricnina 265; processo a secco 278; acetato 453; azione dell'acido monocloroacetico 723.
- Morfotropia 85.
- Mosto. Azione dell'aria 118; modo di migliorario 122.
- Muresside. Carattere spettroscopico. 471.

# N

- Naftalidina375.
- Naftalina. Azione del cloruro di azotile; biamidata 365; nitronaftalina dalla dinitro 375; mononitrica 493; monobromurata 722; azione dell'acido bromidrico sulla mononitrata 725.
- Naftazarina 195, 267; sua costituzione 283, 364, 432.
- Naftilammina. Monobromurata 722.
- N a f t o c h i n o n e. Derivato triossidrilico. 364; biossidrilico 497, 367.
- N a ft o l. Derivati nitrici 266; azione dell'anidride ftalica, dell'acido mellitico ecc. 534; derivati 539; identità del nitronaftol coll'acido nitroossinaftilico 380;
- Narcotina. Azione dell'acido solforico 128; 536; metilica 128.
- Nero di anilina. Sofisticazione con carbone 253, 320; pasta 353; 484; preparazione 543; 700.
- Nero lustro per la carta 455.
- Neutralizzazione. Calore che si

Magnetite 481.

svolge nella neutralizzazione delle basi inorganiche ed organiche solubili 283; delle basi cogli acidi minerali 529.

- N i c h e l. Cromato 406; preparazione del suo perossido per elettrolisi 269; separazione dal cobalto 494; peso atomico 640.
- N i c o t i n a. Azione dell'ipoclorito sodico 110; ossidazione 267; composti col cloruro di zinco e il cloruro di cadmio 494.
- Niobio. Ricerche sui suoi mineral 548; composti 614.
- Nitrati. Loro origine nell'acqua potabile 128, 290.
- Nitrato purpureocobaltico640.
- Nitrato di oxicobaltiaque 640.
- Nitriti. Costituzione 372.
- Nitrito di amile. Azione dell'anidride solforosa 272.
- Nitrito di argento. Scomposizione col calore 204, 207, 449, 525.
- Nitrito cobalto-potassico 342.
- Nitrobenzoilanilide 272, 527.
- Nitrobenzoilnitranilide 272, 527.
- Nitrogeno, Vedi Azoto.
- Nitroglicerina. Pericoli della sua esplosione 280, 493; preparazione e proprieta 607, 619;
- Noduli (o falsi caproliti) 211.
- Nomenciatura chimica nuova 361.
- Norio. Sua identità probabile col zirconio 560.
- Nucleina. Dei globuli purulenti 431; •dei globuli sanguigni e vitellini 434.

#### 0

- Olibene 201, 493.
- Olii. Saggio 118; modo di rendere limpidigli olii minerali 336; saggio degli olii lubrificanti 339; determinazione nei semi oleosi 485.
- Olio di colza 562.
- Olio di lino. Sua cottura per la preparazione delle vernici 517.
- Olio di menta pepata. Sua fluorescenza 454.
- Olio di palma. Falsificazione 703.
- Olio di seme di cotone 703.
- Olio di seme di uva, 365 724.

- Olio di uliva, 210; azione della luce solare 508.
- Oltremare. Costituzione 454; causa del colore 410, 275; sostituzione della soda alla potasaa nella sua fabbricazione 264; determinazione dello zolfo 646.
- Oltremare di cobalto, 548.
- Opale. Analisi dell'opale di Abissinia 126. Oppio. Studi sui suoi alcaloidi 536.
- Orange palatine, 80.
- Orcina. Derivati nitrici 209, 289, 526; derivati amilici 532.
- Oro. Separazione dall'argento 101, 608; suoi minerali 102; suo hagno 278; estrazione 437; d'Islanda 456; residui nelle piriti 436.
- Ortoesagonale sistema 182.
- Orzo. Vita della sua pianta 353.
- Ossa. Solubilità del fosfato della loro cenere 129; loro impiego come altmento 517; composizione di ossa antiche 610.
- Ossalati alcalini. Solubilità 174.
- Ossalato di calce. Azione di SO<sub>2</sub>613; modo di renderlo filtrabile 494.
- Ossalurato etilico 533.
- Ossamato etilico. Azione dell'aldelde benzoica 93.
- Ossamide. Azione dell'ipobromito-sodico 110.

Ossialdeide 98.

Ossiamidato etilico 529.

- Ossidi. Loro determinazione col permanganato potassico 200; loro densità relativamente a quella degli elementi 445.
- Ossido difenilenico 407, 454.
- Ossido di amilene 185.
- Ossido dietilsilicico 540.
- Ossido etilbenzilico. Azione del cioro 537; azione del bromo 586.
- Ossido metilbenzilico. Azione del cloro, 537.

Ossido trietilsilicico 540.

Ossido toluilenico 614.

- Ossigen o. Preparazione industriale 167. 168, 337; calore sviluppato nella sua combinazione coll'idrogeno 380.
- Ossitimoile 112.
- Ostriche fossili. Adoperate come concime 362.
- Ottone. Sua stagnatura 125; deposito elettrico 430; dosamento volume-

# LII

trico del rame 493; ramatura 334. Ozocherite 336.

Ozono. Formazione nelle combustioni con fiamma 270, 449; 525; formazione nelle piante 687.

#### P

- Paglia. Uso nella fabbricazione della carta 335.
- Palladio. Solfosali e nuovi solfuri 259; lega col piombo 366.
- Pane. Falsificazione 703.
- Papaverina. Azione del cloruro di zinco 402, 437; composizione e proprietà 536; derivato nitrico 536.

Paraesculetina 374.

- Paraideide. Nei prodotti volatili della fabbricazione dello spirito 539.
- Paraffina. Prodotti della sua distillazione 209, 526; ossidazione 352.
- Parapeptone 707.

Patina di guttaperca 439.

- Pel i. Loro concia 449.
- Penne. Loro colorazione 483.
- Pepe. Falsificazione 705.
- Peptoni, 264, 707; formazione 710.
- Permanganato potassico. Per fissare i coloridianilina sul cotone 703.
- Perossidi. Preparazione per elettrolisi 269.
- Perossido di benzoile. Azione dell'amilene 527.
- Perossido d'idrogeno. Vediacqua ossigenata.
- Perowskite. 329.
- Petrolio. Sofisticazione 208; suo esame 336; rinvenimento presso le salse 805; proprietà e potere calorifico di alcuni petrolj dell'Impero russo 562; loro caratteri 627.
- Phocaena communis. Esame del suo liquido muscolare 185, 493.
- Pholerite 126.
- .Phormium tenax. Per la carta 253.
- Piznte. Formazione dell'ozono in esse 687; influenza della luce diversamente colorata nella scomposizione di CO<sub>2</sub> 490.
- Picolina. Ossidazione 271, 274, 453; formazione dall'acroleinammoniaca 433.
- Pietre. Artificiali 162, 331, 439; analisi 366.

- Pila. Nuova forma di quella di Dahleli 450; formazione di cloruro ammonicozincico in quella a biossido di manganese 361.
- Pinacone. Azione dell'acido jodidrico 435.
- Piombo. Lega col platino 266; lega con palladio 366; amalgama 366; analisi del piombo raffinato ed argentifero 352; suo perossido preparato per elettrolisi 269: reazioni metallurgiche dei suoi composti 350; presenza nel tabacco 705; estrazione 721; molibdato 496; iposolfato 716.
- Piombocalcite. Di Garinzia 456.
- Piperidina. Azione dell'acido monocloroacetico 94; azione del bromuro di etilene 541.
- Pipistrello. Analisi degli escrementi 384.
- Pirene. Suoi derivati 107, 451, 555; prodotti nitrici 555.
- Pirenchinone, 555.
- Pirite. Relazione dell'emiedria colle sue proprietà termoelettriche 89; ricerche sui residui della sua torrefazione 350; formula della pirite arsenicale di Reinchstein 456; di Meana e di Peseg 481.
- Pirocatechina. Formazione dagli idrati di carbonio 97, 457; dall'acido protocatetico 532; sua presenza in una pianta vivente 724.
- Piromelliteina acida del naftol 540.
- Pirossilici composti 566.
- Pirossilina 566.
- Pirrite 522.
- Platino. Sue basi 99, 535; lega col piombo 266, 436; nuovo sale doppio 445; nuove classi di composti 613.
- Polarizzazione. Per determinare il valore delle cortecce di china 536.
- Porfido. Artificiale 355.
- Potassio. Isomorfismo del suo nitrato coll'aragonite e lo spato d'Islanda 400; nitrocromato 404, 456; ossisolfoazotinato 487, 433; isosolfocianato 488; isocianato 496; elettrolisi dell'isetionato 267; solubilità del suo ossalato 271; disseccamento del joduro 379; ossiazosolfato 383; idroossiazodisolfato 383; ossiazotrisolfato 433; metasolfoazilinato 433;

impiego del suo ferricianuro per tingere in verde 515; determinazione come tartrato e separazione dal sodio 526; azione del ossicloruro di fosforo sul suo etilossalato 529; suo pentasolfuro 550; separazione dalla magnesia 550; jodocromato 551, 619, 607; elettrolisi del suo acetato 552.

- Precipitati gelatinosi.Lorolavaggio 200, 271.
- Pressione. Sua variazione nelle combinazioni chimiche 445.

Propile. Joduro 236; acetato 237.

- Propilene. Suoi derivati 93, 96; monoclorurato 95; monobromurato 96; formazione nella distillazione del butirato e acetato calcico 279; trasformazione del suo ossido in acido isetionico metilato 435; clorurato dall'azione dell'anidride fosforica sulla cloridrina 530; azione dell'acido nitrico e del bromo sui suo ossido 530.
- Propilendinitrina, 530.
- Propilmetilacetone 279.
- Propilmetilbenzina. Derivata dal timole 112,
- Propioanilide 263.
- Propionamide 263.
- Proteiche sostanze. Vedi Albuminoidi.
- Protopina 536.
- Protossido di azoto.Suoisali376.
- Prussiato di potassa. Vedi Ferrocianuro e ferricianuro.
- Pseudocurcumina 124.
- Pseudoeptilene. Dall'acido ossicacaprilico 449.
- Pseudopropilmetilcarbinol. Preparazione 375; ossidazione 448.

Pucherite 615, 728,

- Pulitura chimica a serco 277. Purpurina. Spettro di assorbimento 556.
- Pus. Composizione 422, 423.

#### 9

Quarz o, 179.

Quercia. Determinazione quantitativa della sostanza conciante della sua corteccia 339. Quintane 525, 375. Vedi Amilene.

#### R

Ramatura. Dell'ottone 334.

- R a m e. Separazione dell'argento 119; stagnatura 125; presenza nel ferrum pulveratum 440; estrazione 350; determinazione volumetrica 361; lega con zinco 366; deposito elettrico 450; supposto nativo 451; dosamento volumetrico nell'ottone 493; solubilità del suo ossido negli alcali 495; composto colla leucina 547.
- Ramié. Fibra tessile 486.
- Reazioni chimiche. Relazione col tempo 201, 208.

Regolatore. Del gas 611.

- Resina fossile 613.
- R e s o r c i na Dall'acido bromobenzolsolforico 96; nuovi derivati 98, 457; trinitrata 104; azotriamidata 105; triamidata 106; dell'azione della potassa sul legno del Giappone 106; suoi azocomposti 530; mononitrata 531; azione dell'anidride ftalica 535; azione del cloruro di succinile 535.
- Resorufina. Idroamido-tetraazo 431; idroimidotetraazo 531; idrodiazo 531.
- Riscaldamento. Dei laboratorj chimici 499.
- Riflettore. Uso nelle ricerche spettrali 847.
- Rimedj secreti 175.
- Rocce. Loro principj assimilabili dai vegetali 178, 386; composizione chimica di quelle della Cornovaglia 451.
- Rosanilina. Costituzione 445; monoacetica 527.

Rososcianina 194.

Roşso. Di antracene 79, 118; africano 329; di anilina falsificato 330; di adrianopoli 352; dall'alizarina artificiale 353; teoria della colorazione con quello di Adrianopoli 445; di anilina 484; turco 699; di Magdala 701.

Ruficoccina 534.

- Ruggine. Composizione 131, 456.
- Ruminanti: Trasformazione delle sostanze proteiche nel loro corpo 439.
- R u t e n i o. Calorico specifico 62; preparazione 63.

LIII

Saccarato di cloruro di sodio 563.

Safranina 474.

Saggiatore. Quest'arte 130 anni fa 131.

Sale comune. In cubi trasparenti 352; sua industria nella Lorena 440.

Sale di fosforo. Formazione di cristalli nelle sue perle 494.

Sali. Loro influenza nella formazione delle melasse 203.

Salicilamide. Azione dell'ipobromito sodico 110.

Saliretina 270.

Salse. Della Sicilia 503.

Sangue. Degli insetti 255; azione dell'acqua ossigenata sul sangue contenente solfuro ammonico 345; presenza del manganese 361, 469; costituzione 496; utilizzato come nutrimento 517; ricerche sulla sua costituzione 564; gas contenuti 621; composizione nella chiluria 712.

Sapone. Nero sofisticato 119; alla glicerina 276; coloramento in giallo 440. Saponina 131.

- Sarcosina. Dall'azione dell'idrato baritico sulla caffeidina 92.
- Scarafaggio. Nuovo principio azotato che se ne estrae 608.
- Sciroppo di fecola. Fabbricazione 205.

-- di amido. Preparazione 486. Scheelite 715.

- Sego. Sua purificazione 562.
- Selenio 563, 607; dissociazione dell'idrogeno seleniato 726,

Semi. Ricerche sulla loro germogliazione 350; composizione dell'olio di quelli di uva 363; oleosi 485.

Senapa. Il piombo nella sua salsa 515.

Sesquicloruro di carbonio. Punto di fusione 486; formazione nell'azione del cloro sul tricloruro di allile 535; azione della potassa su di esso 553; azione dell'ammoniaca 611.

Sesquicloruro di silicio, 627.

Sesquifluoruro di silicio 627. Seta. Argentatura e doratura 204, 487;

nera e pesante 206; tintura in nero pe-

sante 487; azione della dotassa 563, 607; tintura in nero 704.

Sfalerite. Presenza del tallio 543.

Sfeno **484**.

Siderite 484.

Silicati. Rapporti cristollografici cogli alluminati e i solfuri 86; determinazione in essi dell'ossido ferroso allato al ferrico 342; determinazione degli alcali 611.

alcalini. Per lavare la lana
 518; reazione 525; disgregamento 526.
 di potassa 276.

- Silice. Implegata per fissare i colori 118.
- Silicio. Suo stato nel ferro e nell'acciaio 450; stato nell'acciaio 339; volatilizzazione apparente 606, 625; sottocloruro 606, 627; ossicloruri e cloruri 617, 627. Ossido di dietilsilicio 540. Ossido trietilsilicio 540.

Silicio dietilacetone 540.

- Silvino 532.
- Sinalbina. Glucoside della senapa alba 270.
- Sinantroso. Nuovo zucchero 270.
- Sistema degli elementi 289.
- Soda. Determinazione 534; separazione della magnesia 550.
- Sodio. Isomorfismo del suo nitrato col carbonato calcico 98, 100, 456; l'ipobromito sodico adoperato come reagente
- 140; solubilità del suo ossalato 271; rovesciamento dello spettro 455; determinazione del suo idrato insieme al carbonato 531; acetato sodico con acqua 561; differenza di energia del suo fosfato contenente diversa quantità d'acqua di cristallizzazione 608.
- Solfacidi, Loro formazione 291, 455.

Solfaldeide 496

- Solfanelli. Loro industria 484; senza fosforo 705.
- Solfati. Del gruppo del cerio 205; di uranio 96; solubilità nell'acido solforico 352.

Solfato di acido borico 97.

— di acido molibdico 97.

- ammonico-ferroso. Inu-

tilità nella clorometria 537.

- di amile. Dal nitrito 272,

– di antimonio 97.



Solfato di bismuto 97.

— di diazobenzina. Azione del fenol 407.

- ferroso. Come disinfettante 428; per fissare i colori di anilina sul cotone 703.

- luteo-cobaltico. Composto con quello del cerio 205.

— d·i rame basico 125; nel Vesuvio 211.

- roseocobaltico. Composto con quello del cerio 205.

— di zinco. Al Vesuvio 211.

Solfidrato potassico. Azione sul cloruro di benzoile 553.

Solfito etilico. Peso specifico e dilatazione 527.

— di argento. Composti con altri solfiti 538.

- di indio 560.

— di rame. Composti con altri solfiti 538.

Solfo. Azione sulla benzina 98; esistenza nel gas 203; pregiudizio nell'amalgamazione dell'oro 339; amorfo 353; metodo per scoprirlo 445; dosamento nella ghisa 454; determinazione nell'oltremare 646; spettro 627.

Solfoalloxantina 539.

- Solfoamilato sodico 380.
- Solfoazotinato potassico 487, 433.

Solfoazinato potasico 383.

Solfobenzoato potassico. Elettrolisi 267.

Solfobromuro di fosforo 609.

Solfobutilurea 408.

Solfocarboanilide. Dall'azione del cloruro di solfo sull'anilina 100.

Solfocarholato di chinina 440.

Solfocianato allilico. Composto colla trietilfosfina 109.

- ammonico. Azione dell'acido nitroso 403; sua presenza nel solfato ammonico dei commercio 208.

--- butilico 108,

— fenico. Dall'azione del cloruro di solfo sull'anilina 400; dall'azione dell'acido nitroso sulla difenilsolfourea 403; azione dell'acido acetico 409, 453, Solfocianato glucinico 526.

— potassico. Suo isomero 188.

— so dico. Reazione coi sali di cobalto 271.

Solfocianoacrinile 270.

Solfoformio 554.

Solfopalladato potassicopalladico 260.

— sodico 259.

Solfotoluene 106, 451, 536.

Solfuri. Loro rapporti coi silicati e glialluminati 86;scomposizione con acqua 731. Solfuri di etile 551.

lluri di etile obi.

- di stagno 550.
- Solfuro di cadmio. Nei saponi 338.

— di benzoile 553.

 di carbonio. Suoidrato 404, 187, 283; solubilità nell'alcool 528; solubilità nell'acqua 473; azione dell'idrato calcico 474; ricerca 475.

- fenicosodico. Elettrolisi 967.

— mercurico. Amorfo in natura 526.

— di selenio 617.

Solfourea. Azione dell'aldeide 606; bonzoilata 360.

Solfouree 103.

Soluzioni saline. Proprietà modulari delle densità 625.

Solini di carta 338.

- Soluzioni soprasature. Azione delle basse temperature 386.
- Sostanze coloranti. Determinazione quantitativa .coll'apparecchio spettrale 285.
- Sottocloruro di silicio 606, 627.

Sottoossido di argento 98. — di rame 98.

Sottosolfuro di palladio 260.

- Spato d'Islanda. Isomorfismo col nitrato sodico 98, 100; col nitrato potassico 100.
- Spettrali ricerche. Uso di un riflettore in esse 548.
- Spettro. Rovesciamento delle sue li- \* nee nei vapori metallici 623.
- Spirito. Prodotti volatili della sua preparazione 539.

Spirito di vino. Saggio per l'alcool amilico 440.

Spontanee generazioni 132.

Stagno. Calorico specifico 62; preparazione 63; modificazione allotropica 63; separazione del tungsteno 199, 270; contenente piombo 278; del commercio 550; isotrimorfismo del suo ossido coll'acido titanico 527.

Stagnotrietile. Reazioni 97, 457.

- Stagnotrietilfenile 97, 457.
- Stalle, Loro ventilazione 458.
- Stilbene. Bibromuro 201; ossidazione 721.
- Stricnina. Composto colla cloridrina del glicole 92; aziona del pentasolfuro potassico sui suoi sali 554; sali coi cobalticianuri 610; nuova base da essa 720.

Struttura chimica 545.

- Stucco calcare. Applicazione dei colori al olio 125.
- Succinanile 448.
- Succo gastrico. Presenza in esso dell'acido cloridrico 361; azione sugli albuminoidi 707.
- Superjodati di cianometina 186.
- Superfosfati 377.
- Sunn. Fibra tessile 698.

#### T

Tabacco. Con piombo 705.

- Tallio. Posto che gli compete nella serie degli elementi 114; estrazione 435; presenza nella sfalerite 543.
- Tannino. Nella fabbricazione della birra 520; per la conservazione dei vini 439. Vedi Acido tannico.
- Tartrati antimonico glucinici 526.
- Tartrato glucinico potassico 536.
- Taurina. Azione dell'ipobromito sodico 110.
- Te. Esame di quello dell'Imalaja 432. 'Tebaina 536.
  - Tela. Modo di riconoscerla nei tessuti misti 122.
  - Teoria. Del flogisto 363.

- Termoelettriche forze. Riduzione all'unità di resistenza di Siemens 450.
- Terpene. Costituzione 120.
- Terre sabiose. Osservazioni analitiche 211.
- Tessili fibrosi 697.
- Tessuti. Caratteri chimici dei colori applicati su di essi 114, 271; modo di renderli incombustibili 279; modo di renderli impermeabili 486, 699.
- Tessuto muscolare. Sua nutrizione 564.
- Tetraazoresorcina 534.
- Tetraazoresorufina 531.
- Tebrabromuro di carbonio 730.
- Tetrabutiraldina 48.
- Tetraclorobenzile. Azione dello zinco 201, 526.
- Tetraclorocrotonilene 266.
- Tetraclorocumarina 99.
- Tetracloruro di naftalina. Azione dello zinco 201.
- Tetraetilfosfonio 189, 356.
- Tetrafenile tile 407, 451.
- Tetraformene. Nell'azione dello zincometile sul cloroacetone 375.
- Tetranitrocanfora 357.
- Tetranitrocrisene 556.
- Tetranitrocrisochinone 556.
- Tetranitrodifenile 359.
- Tetranitropirene 555.
- Tetrasolfammoniato potașsico 187.
- Thespesia lampas. Fibra tessile 698.
- Timeide 442.
- Timochinone 112, 448.
- Timodichinone 412.
- Timoldrochinone449.
- Timoile 112, 448.
- Timoilole ii2.
- Timol. Derivati chinonici 112; azione del percloruro di fosforo 112; azione del cloruro di carbonile 289.
- Timolsolfato potassico. Azione del bromo 448. Vedi Acido timolsolforico.
- Tioanilina 357, 384, 445.
- Tiotoluidina 358, 384, 445.
- T i r o s i n a. Azione dell'ipobromito sodico 110; composto mercurico 264.



- T i t a n i o. Ossido cristallizzato dal sale di fosforo e dal borace 560; ossicioruro 628.
- Tolane. Bibromurato 201; biclorurato 201; azione del percloruro di fosforo 356; azione del bromo 356; formazione scaldando benzoato baritico con zolfo 551.

Tolanico alcoole 357.

- Tolilguanidina 453.
- Torba. Analisi di una torba svedese 186, 456, 493.
- Toluene. Nuovo modo di formazione 554; determinazione del luogo chimico nei suoi derivati 557.

- bromurato. Azione del sodio sulle modificazioni solida e liquida 433, 604; suoi solfacidi 406.

- cloronitrato. Dal dinitro 587.

- metanitro 558.

— nitrometajodo 558. -

- nitrodiazo. Suo percloru-

ro 557.

20 I

**.** . . .

é.

7

— ortobromo 493; Solfaçidi 106, 375, 452; formazione dall'ortobromoparatoluidina 376.

— ortobromometajodo 493.

— ortobromoparajodo 493.

**49**0'

ortojodo 558.
ortonitroparajodo

558.

- parabromoortonitro

558. — parajodo ortonitro 558.

— paraclorometanitro 557.

— parajodometanitro 557.

- Toluensolfocloruro. Azione delle amidi 202.
- Toluidendiamina. (Diverse) 376, 558.
- Toluidina. Azione dell'acido solforico fumante 266; azione dello zolfo 358; composto col clorale 535; separazione della para dalla meta; derivati dell'orto 525, 558; derivati della para 537. — bromurata. Diversi iso-

meri 493; parabromometatoluidina 667. — bromonitrata; parabro-

mo metanitrotoluidina 557.

— clorurata; paraclorometatoluidina 557.

- n i t r a t a  $\beta$  557; metanitroortotoluidina 558 ecc. 558; nitroortotoluidina 201, 274; ortonitrometatoluidina 558.
- Toluilendiamine 376, 558.
- Triacetamide 266.
- Triacetodicloridroso 727.
- Triamidoresorcina 404.
- Tribromofenol 537.

Tribromoortotoluidina 525.

Tribromonitrotoluene 525.

- Tribromopirene 555.
- Tribromotoluene 525.
- Tribromuro d'allile. Azione dell'idrogeno nascente 96.
- Tributilammina 408, 542.
- Tricloroacetoanilide 266.
- Tricloroacetati metallici 627; d'isobutile 266.
- Triclorofenol 104, 201, 537.
- Tricloruro di allile. Azione del cloro 535.
- Tricloruro di antimonio. Azione dell'acqua 360, 493.
  - di fosforo. Azione dell'aqua 556, 606.
- Trietilcarblnol 375: ossidazione 448, 526.
- Trietilfostina. Composto colsolfocianato di allile 109; azione sui cianati 189. 356.
- Trietilsilicol 724.
- Trifenilbiuret 197.
- Trifenilgua nidina. Dall'azione del cloruro di solfo sull'anilina 400; dall'azione dell'acido nitroso sulla difenilsolfourea 403; azione del cianogeno 409; dal tetrabromuro di carbonio 734.
- Trimetilcarbinol 375, 535; trasformazione in alcool isobutilico 435.
- Trimetilenglicole 416.
- Trimetilfosfina. Azione dell'acido monocloracetico 541.
- Tinitroanisol 525, azione dell'ammoniaca 723.
- Trinitrocresol 534.
- Trinitroorcina 240.

#### lvhi

Trinitroresorcina 404.

- Triossinaftochinone 364. Trisolfoammoniato potas-
- sico 187, 383.
- Trisolfuro di etile 552.
- Tungstato sodico. Sua solubilita 616.
- Tungsteno. Separazione dallo stagno 270.

Turmalina. Dell'isola del Giglio 364.

# U

- Umbeiliforone. Azione del cloruro di acetile e costituzione 446.
- Umite 123; del Mte Sonma 476. Vedi Humite.
- Uova. Loro conservazione 276.
- Uramina. Derivato metilico 453.
- Uranio. Suoi solfati e basicità del suo ossido 96, 456, 605; metodo per lavorare i suoi residuj 277.
- U r e a. Azione del suo nitrato sull'alcool benzoico 39; azione dell'acido nitroso 403, 457; sua determinazione 410; composto col clorale 486; presenza nella bile 270; negli escrementi del pipistrello di Egitto 384; determinazione coll'ipobromito sodico 454; azione dell'aldeide 606; azione dell'etere amidobenzoico 647; azione dell'acido cloroacetico 723; formazione dagli albuminoidi 734.

— monobenzilica 44, 554. Uree solfurate 103, 458; azione del-

- l'alloxana 539.
- Uretana. Dall'etere allofanico e l'etilammina 197, 198.
  - cresilica 269.

·— fenilica 269; trasformazione in cianato 453.

- naftilica 453.
- tolilica 453.
- xilica 453.
- Ur i n a. Modo di scoprirvi il glucoso 361; presenza in essa degli acidi acetico e formico 436; sua alterazione per l'uso esterno dell'acido carbolico 345.

Uva. Olio estratto dal suo seme 365.

# V

Valeral. Vedi Aldeide valerica.

Valeraldina 373.

Valeraldeidato ammonico 373. Valerati 242.

- Valerato calcico 542.
- Vanadato piombico-vanadico 445.
  - dipiombo 496.
  - d i r a m e. Azione dell'anidride solforosa 613.

Vanadio 127.

Vanadite 524.

- Vegetazione. Tinte varie che prende in autunno 455.
- Ventilazione. Nelle stalle 458; nei laboratorj 499.
- Verde. Di aldeide 408, 432; di Parigi 432; al jodio 432; di Perkin 432; di anilina 432, 453, 484; chinese 333; analisi di quelli di cromo 494; al prussiato 545: di anilina sull'alpacca 702.
- Vermiglio. Fabbricazione 455.
- Vernici. Per bronzo e ferro 276.
- V e t r o. Coloramento coi raggi solari 123; argentatura 204; per la fotografia 454.
- Vetro solubile. Sue reazioni 270, 525; applicazione per lavare la lana 548.
- Vitia sativa. Esistenza in questa pianta dell'amigdalina e d'una sostanza simile all'asparagina 526.
- V i n o. Sofisticazione 352; flemma del vino ungherse 493 ; acido tannico per la sua conservazione 439.
- Vivianite 126.
- Volatilizzazione. Sua durata nei corpi solidi 533.
- Volume. Suoi cambiamenti nelle chimiche combinazioni 445.

specifico dei composti
728.

Vulcani. Idroargillosi in Sicilia 503; supposto nuovo in Sicilia 504.

# W

Wulfenite 522.

# x

Xantogenamide fenica 265. Xilene. Acido dalla sua ossidazione 361.

# Zaffiro 114.

- Zaffranina. In sostituzione al zaffrone 350,
- Z i n c o. Determinazione allo stato di sofuro 199, 270; lega con rame 366; dosamento nel ferro galvanizzato 454; dosamento volumetrico 494; azione sopra composti clorurati e bromurati 201, 527; calorico di combustione 564, 565, 607, 620; sale doppio zincico ammonico nella pila a biossido di manganese 561.
- Zincoetile. Azione sull'etere silicico 540.
- Zircona. Forma cristallina 527.
- Zircone 451. Presenza nell'iperstenite di Radar Vallus 456.
- Zirconio 560; ossicloruri 628.
- Zuccherato d'idrocarbonato di calce 455.

— dibarbabietole.Estrazione 485, 707.

di canna. Influenza delle sostanze organiche ed inorganiche nella sua cristallizzazione 265; suoi con.posti salini 292, 606; composti coi sali metallici 362; purificazione 455.

- di fecola. Fabbricazione 205.
- greggio centrifugato 118.

— incristallizzabile. Azione sulla formazione delle melasse 203.

- invertito. Influenza della temperatura sul suo potere rotatorio 524.
- di latte. In un succo vegetale 626; azione dell'anilina 724.
- di uva. Determinazione per mezzo della glicerina 354.

. Digitized by Google

,

•

•

ł

.

# - Udeov. - **44** Carler<mark>eraa</mark>a

# GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

30.960000

Notizie storiche e considerazioni sull'applicazione della teoria atomica alla chimica e sui sistemi di formule esprimenti la costituzione dei composti.

## S. CANNIZZARO

Professore di chimica nell'Università di Palermo.

I chimici non sono ancora pienamente di accordo intorno alla scelta delle formule con cui rappresentano la costituzione dei composti, e molto meno intorno al valore delle leggi e delle teorie sulle quali tali formule riposano.

Alcuni (invero oggi ridotti a pochissimi) non hanno ancor trovato sufficienti i moltissimi argomenti addotti per abbandonare il sistema dualistico, e continuano ad impiegare sia i pesi atomici di Berzelius, sia quelli di Gmelin detti anche equivalenti; tra quelli poi che hanno adottato il nuovo sistema di pesi atomici e di formule, detto unitario per contrapposto al dualistico, non pochi pare l'abbiano fatto per pura compiacenza e, non avendo abbastanza esaminato la solidità delle fondamenta su cui riposa, fan pompa di scetticismo intorno al valore intrinseco di esso; altri invece, spingendo la loro fede sino al fanatismo, hanno dato egual valore a tutte le parti essenziali ed accessorie del nuovo sistema, e sino a tutte le varie congetture che ne sono scaturite o si sono qua e là ad esso incastrate. Questi ultimi parlano spesso con tale dommatica asseveranza sopra cose molecolari, come se avessero realmente recato ad effetto la ingegnosa finzione di Laplace, cioè avessero costruito un microscopio con cui scorgere le molecole ed osservarvi il numero, la forma, la disposizione degli atomi contenutivi, e determinare sin'anche la direzione e l'intensità delle loro azioni scambievoli. Molte di coteste cose, date per quel che valgono, cioè o per 2

ipotesi più o meno probabili, o per semplici artificj del nostro spirito, giovano ed han veramente giovato a collegare i fatti ed a spingerci per nuove indagini su quella via che un dì o l'altro dovrà condurci ad una vera teoria chimica; ma scambiate e predicate per verità già dimostrate falsano l'educazione intellettuale dei giovani cultori di scienze induttive, ed attirano sul nuovo indirizzo della chimica critiche severe.

Di questa discrepanza di opinioni, di questo esagerato scetticismo da un lato, ed esagerata fede dall'altro, ha offerto un'immagine fedele una discussione avvenuta un anno e mesi fa nella Società chimica di Londra.

Inoltre nel così detto sistema unitario esistono ancora molte e profonde lacune e moltissimi dubbj: ed è tuttavia oggetto d'esame e discussione il peso delle molecole, ed il numero d'atomi contenutivi, sin dei più comuni composti inorganici.

Avendo io preso una certa parte nel divulgare, con qualche modificazione, il nuovo sistema di pesi atomici e di formole, ho voluto ora prendere l'assunto di tenere i nostri lettori al corrente della discussione che tuttavia dura, sia sull'insieme, sia su qualche parte di esso, e di offrire sopratutto ai giovani chimici avviati nella carriera dell'insegnamento occasione e materia che li inviti a meditare su questa parte fondamentale della nostra scienza, su cui riposano tutti i ragionamenti fatti tanto dagli scettici, quanto dai dommatici nell'interpretare e prevedere le trasformazioni delle sostanze.

Siccome so per l'esperienza ch' io stesso ho fatta, che non è possibile intendere ed apprezzare il lavoro che ferve in questo ramo di scienze, se non rimontando un po' indietro a scoprire le sorgenti non solo delle idee e dei metodi oggi in vigore, ma altresì di quelle teorie le quali, non ostante abbandonate e sin dimenticate, pure hanno impresso nella scienza, sopratutto nel linguaggio, orme non ancor cancellate; così ho giudicato richiamare alcune parti della storia della chimica moderna riguardante l'applicazione della teoria atomica alla chimica e le formule.

Essendo cotali ricordi storici non l'oggetto principale di questa memoria, ma bensì un mezzo e direi quasi un utile artificio a meglio chiarire l'argomento di essa, son certamente dispensato dagli obblighi di uno storico, di proporzionare cioè lo svolgimento delle varie parti e di seguire un rigoroso ordine cronologico. Sceglierò perciò tra i fatti di maggior rilievo quelli che più direttamente giovano allo scopo che mi sono proposto e li esporrò con quella esteñsione e con quell'ordine che giudicherò più utile al fine propostomi.

Prenderò le mosse dai primi lavori di Berzelius sulle proporzioni chimiche; e proponendomi, quasi ad argomento principale del mio discorso, esporre la genesi e le fasi del sistema di pesi atomici e di formule che egli impiegò e difese, mi si offrirà l'occasione di esporre anche l'origine di quell'altro sistema dei chimici inglesi e di Gmelin che fu poi detto degli equivalenti, e di comparare i due modi di applicazione della teoria atomica i quali corsero per molti anni parallelamente, avendo or l'uno or l'altro alternativamente il disopra.

L'esame comparativo e storico di questi due sistemi gioverà per farci apprezzare il significato ed il valore non solo di essi ma altresì di quello posteriore di Gerhardi, detto unitario, delle modifiche introdottevi recentemente, e di quelle che sono attualmente in discussione.

' I.

Berzelius, primi suoi lavori sulle proporzioni chimiche. — Origine e fasi dei due sistemi di applicazione della teoria atomica alla chimica inorganica che precedettero il sistema di Gerhardi.

Uno dei principali assunti di Berzelius nel progressivo sviluppo della Chimica fu certamente quello di ripigliare e continuare i lavori di Wenzel, Richter e Bergmann sui rapporti quantitativi trai componenti dei sali, dopochè la completa vittoria del sistema di Lavoisier avea tolto gli ostacoli che a tale continuazione si frapponeano.

Il chimico svedese, allievo della scuola di Upsala, che conservava ancora l'indirizzo datole da Bergmann, fu di buon'ora educato ai metodi analitici dei minerali ed all'attento studio delle trasformazioni saline, ereditando il filo conduttore della distinzione in ogni sale di acido e base e del loro antagonismo.

Nel mentre faceva i primissimi passi in tale studio, si veniva sempre più diffondendo la teoria di Lavoisier; e le ultime opposizioni cedevano quando nella accademia di Berlino Klaproth per mezzo di moltiplici ed accurate esperienze la conformava.

Allora, rimanendo pur fermo essere ogni sale l'unione dei due costituenti antagonisti, acido e base, fu generalmente ammesso che sì l'uno che l'altro erano composti dell'ossigeno con corpi combustibili. Questa semplice teoria spiegava tutte le reazioni reciproche allora note dei sali, degli acidi, delle basi e dei metalli. Nè solo spiegava i fatti conosciuti ma prevedeva i nuovi da scoprirsi; ed alla ricerca di questi ultimi, al cominciamento di questo secolo, i chimici dirigevano tutti i loro sforzi.

Le memorabili esperienze di Davy, Gay-Lussac e Thenard, scoprendo i metalli alcalini ed il radicale dell'acido borico, verificavano le più importanti delle profezie di Lavoisier. Lo stesso Berzelius definendo l'ufficio di acido della silice era dalla teoria del Lavoisier condotto a prevederne la composizione, qual fu poi verificata dalle proprie ed altrui esperienze.

Così Berzelius, negli anni in cui si precisava l'indirizzo dei suoi studj e si ordinavano le sue idee, assisteva e prendea parte diretta alla conferma del sistema di Lavoisier, il quale perciò si radicò fortemente nella sua intelligenza e divenne la trama a cui tutte le altre cognizioni si vennero intessendo.

Fu perciò così ferma e spesso anche cieca la sua fede nella teoria di Lavoisier che egli respinse ogni cosa che a tale teoria si opponeva e spesso torturò i fatti per piegarli in tale letto di Procuste. Per molti anni fece grandi sforzi per dimostrare l'esistenza dell'ossigeno nell'ammoniaca e nell'acido muriatico; e quando fu costretto a rendersi all'evidenza dei fatti, prese ogni precauzione perchè la composizione dell'acido cloridrico e dei cloruri non venisse a guastare l'armonia dell'edificio inalzato da Lavoisier. Fece perciò degli idracidi e dei sali aloidi una famiglia a parte, vigorosamente respingendo l'ammirevole avvicinamento concepito da Davy e da Dulong tra essi e gli ossiacidi ed ossisali. Parve a lui fin cosa assurda che si cercassero analogie tra composti binarj di 1º ordine con quelli ternarj di 2º ordine. Per l'ammoniaca il suo spirito non ebbe calma, sinchè l' ipotesi dell'ammonio non fece rientrare i sali ammonici nel sistema di Lavoisier.

Sin sulle prime egli estese quanto potè la teoria dualistica addizionale di Lavoisier dai composti di secondo ordine a quelli di ordine successivo. Come ossidi combinansi con ossidi formando i sali, così egli disse fanno i solfati coi solfati formando i sali doppj, composti di 3º ordine; e se i fatti si fossero piegati, egli avrebbe volentieri stabilito la legge che non possono combinarsi reciprocamente che due composti dello stesso ordine. Estese inoltre poi la costituzione dualistica degli ossisali ai solfo-sali; i quali invero fornirono molti dati in appoggio alla teoria dualistica addizionale, ancor meglio dei corrispondenti composti dell'ossigeno.

Questo sistema dualistico addizionale fu nella sua mente poi rassodato dalla teoria elettrochimica.

4

Gli effetti chimici della corrente elettrica avevano di buon' ora attirato l'attenzione di Berzelius, ed egli insieme ad Hisinger sin dal 1803 fu trai primi che coltivarono questo nuovo campo d'indagini. Seguì perciò con vivissima attenzione i grandi progressi che vi fece il Davy ed accolse con entusiasmo, fece propria ed estese, introducendovi alcune modifiche, la teoria colla quale quest'ultimo chimico inglese spiegava la combinazione di due sostanze, sia semplici sia composte, per l'attrazione dei due stati elettrici contrarj in cui si supponevano e l'elettrolisi per l'attrazione che le due elettricità, scaturenti dai due poli della pila, esercitavano sull'uno e l'altro dei due componenti antagonisti ammessi in qualsiasi composto.

Parve al Berzelius che questa teoria avesse posto il suggello al dualismo (1); non distinguendo abbastanza i dati dell'esperienza da ciò che vi aveva aggiunto il lavoro dell'intelligenza, egli riguardò i fatti elettrochimici come una solenne ed indiscutibile conferma della opinione che, nei sali e negli altri composti di secondo ordine l'ossido o solfuro elettronegativo (acido) e quello elettropositivo (base), fossero i componenti immediati in uno stato del tutto simile a quello che hanno gli elementi nei composti di primo ordine, e che simile fosse la struttura dei sali doppj e generalmente dei composti del terzo ordine.

Colla medesima tendenza di compire il sistema dualistico di Lavoisier, il Berzelius si accinse a continuare i lavori di Richter sui rapporti quantitativi trai componenti dei sali.

• Nel 1807 (egli dice) io cominciava le mie esperienze sulla de-• terminazione delle proporzioni in chimica che mi furono sugge-• rite dalle eccellenti esperienze di Richter. Io non prevedeva allora • l'estensione di questo soggetto. (Annales de Chimie tomo 94, pag. 9 e 10).

Ecco ora alcuni brani di una lettera di Berzelius a Berthollet, e delle sue prime memorie sulle proporzioni, che io voglio riferire

• E per la teoria elettrochimica che noi abbiamo imparato a distinguere ne' com posti gli ingredienti o parti costituenti dotati di qualità elettrochimiche opposte.

<sup>(1)</sup> Voglio citare alcune parole dello stesso Berzelius per porre meglio in evidenza la grande importanza da lui data alla teoria elettrochimica (Nouveau système de Minéralogie, (Paris 1819, p. 7).

<sup>•</sup> Per l'influenza della elettricità sulla teoria della chimica questa scienza ha subito una rivoluzione, ed i punti ch'ella abbraccia sono stati estesi e rettificati di una maniera per lo insieme più importante di quello che non era mai seguito prima, nè per la dottrina di Stahl, nè per quella di Lavoisier. •

testualmente, come quelli che chiariscono, meglio di qualsiasi mio comento, donde egli prese le mosse nel coltivare questo nuovo e vasto campo di studj.

• Studiando l'opera di Richter intitolata (Ueber die gegenstande • der Chemie 1795-1800) io vi trovai due teoremi che mi parvero

« d'una altissima importanza per la teoria delle affinilà.

Cioè: 1º che tutti i sali neutri i quali conservano la loro neutralità mischiando le loro soluzioni, sono composti in modo che
le quantità delle differenti basi esistenti nel miscuglio conservano
le stesse proporzioni saturando gli altri acidi (1);

2º che un sale metallico neutro, da cui si precipita il metallo
con un altro più combustibile muta soltanto di metallo; ma che
la porzione di ossigeno dell'ossido metallico e l'acido da cui è saturato restano gli stessi; e che gli ossidi metallici differenti saturanti una data porzione di qualsiasi acido contengono tutti la
stessa quantità di ossigeno. >

Il primo di questi teoremi mi parve in sul principio il più
importante > Qui narra alcune difficoltà incontrate nel verificare questa regola colle analisi allora conosciute e prosiegue così:

Per determinare questo punto ed al fine di verificare l'idea
del Richter d'una maniera più decisiva io mi proponeva di fare
una serie di analisi colla più scrupolosa precisione.

Faceva il progetto di analizzare tutti i solfati e tutti i sali
a base di barite. Da queste due serie di analisi io poteva calcolare la composizione di tutti gli altri sali, e il risultato di questo calcolo dovea essere confermato dalla esperienza. Questo lavoro mi occupava già nel 1807; io ho reso conto di alcune di
queste analisi nel mio Trattato elementare di chimica pubblicato
al cominciamento del 1808. La verità del principio essendo pienamente confermata da queste analisi, non mi restava più che
di compiere le due serie di analisi che mi era proposto.

• A questa epoca le scoperte di Davy sulla decomposizione degli • alcali fissi furono pubblicate.

• L'idea che tutte le basi salificabili erano ossidi metallici mi • colpì subito ed io non dubitai punto che mi sarebbe ben tosto • giunta la notizia che Davy avea metalizzato anche le terre e • l'ammoniaca • (Annales de Chimie, t. 77, p. 63 e 65, 1811).

(1) Invero questa prima legge fu scoverta da Wenzel, ma pare che il Berzelius non ne avesse avuto notizia che dall'opera di Richter. E qui siegue a narrare i tentativi da lui fatti per ottenere separato l'ammonio.

Dall' impegno di determinare la quantità di ossigeno nell'ammoniaca fu egli ancor più spinto a continuare lo studio quantitativo dei sali e la verifica e sviluppo delle leggi di Richter.

Movendo dal punto a cui quest'ultimo era giunto, cioè dal rapporto costante fra il peso d'ogni acido ed il peso dell'ossigeno delle varie basi con cui si combina, dopochè erano state confermate le idee di Lavoisier sulla composizione degli acidi e delle basi, qualunque passo si fosse voluto fare in avanti nello studio della composizione quantitativa dei sali avrebbe dovuto esser diretto al comparare le quantità di ossigeno d'ogni acido con quella costante delle varie basi con cui si combina, e le quantità del radicale dell'acido e del radicale (metallo) della base l'una coll'altra.

E questa fu difatti la direzione presa dal Berzelius.

Trattando quest' argomento la di lui attenzione fu inoltre attirata dalle esperienze di Proust dimostranti il fatto che « quando, « p. e. per far passare l'ossidulo di un metallo allo stato di ossido « la quantità di uno dei principj costituenti è aumentata, questo « aumento si fa per salto ad un'altra quantità egualmente deter-« minata ed invariabile. »

• La giustezza (egli prosiegue) di questa osservazione di Proust • non può sfuggire ad alcun chimico sperimentato; ma non è an-• cor noto se questi salti sieguono certe leggi generali per tutti i • corpi, o se dipendano da circostanze indeterminate particolari • ai corpi considerati specialmente. •

• Nelle esperienze che io vado ad esporre, si troveranno alcune • regole generali di queste combinazioni. » (Annales de Chimie tom. 78, p. 5-1811).

Dalle parole or ora citate del Berzelius e da altre espressioni contenute nella sua lettera a Berthollet, e sopratutto dall'esame del nesso e della successione delle sue esperienze sorge che egli, essendosi posto a continuare e sviluppare da un lato gli studj di Proust e dall'altro quelli di Wenzel e Richter, era già sulla via che presto o tardi avrebbe dovuto condurre alla scoverta della legge delle proporzioni multiple, di quella del rapporto tra l'ossigeno degli acidi e delle basi e di quella infine del rapporto tra il radicale dell'acido ed il radicale della base, i quali sono in quelle precise proporzioni in cui si combinano l' un l'altro per fare il composto binario. Difatti queste leggi non avrebbero potuto a lungo sfuggire a chi si fosse rivolto con perseveranza a rettificare e comparare le analisi degli ossidi del rame e del piombo, dei due solfuri di ferro, dei solfati e dei solfiti, come difatti aveva incominciato a fare Berzelius, continuando semplicemente la direzione di Richter e Proust.

« Il fatto che il solfuro di piombo produce ossidandosi un sale « neutro senza che nè l'ossido di piombo nè l'acido solforico vi « predominasse » (Annales de Chimie, t. 78) svelava già da sè stesso **la legge** che in un solfuro il rapporto tra il solfo ed il metallo è tale che, « il solfo essendo acidificato ed il metallo ossidato ne ri-« sulta un solfato d'ossido neutro » (Annales de Chimie t. 77, p. 69). E pur questo fatto non era stato da Berzelius ricercato, ma egli vi si imbattè volendo prendere un dato peso di solfo da convertire in acido solforico e solfato, ed avendo preferito, per essere sicuro di averlo secco, lo zolfo combinato al piombo invece dello zolfo libero.-L'analisi poi del solfato di piombo ottenuto dal solfuro, comparata all'analisi dell'ossido dello stesso metallo, avrebbe dovuto svelare che la quantità di ossigeno nel solfato è quattro volte quella che il solo metallo prende per divenire ossido; il che interpretato colla costituzione dualistica dei sali si sarebbe tradotto in ciò: che l'ossigeno dell'acido solforico è tre volte quello dell'ossido di piombo nel solfato di questa base, e perciò in tutti i solfati, secondo la legge di Richter. Parimenti nel convertire un dato peso di solfuro in solfato si avrebbero avuto gli elementi per dedurre che nei solfiti il rapporto tra l'ossigeno dell'acido e della base è di 2: 1; e che il rapporto tra lo zolfo ed il metallo è lo stesso, che nei solfati.

Nel mentre che faceva queste ricerche sperimentali, non so invero precisamente se prima o dopo di averne cominciato a tirare alcune delle conseguenze sopra indicate (1), egli ebbe notizia della teoria atomica di Dalton, e della legge delle proporzioni multiple che nè Proust nè egli avevano ancor saputo leggere nei risultati sperimentali.

Di un lampo s'accorse che la nuova teoria ammirabilmente spiegava anzi prevedeva i rapporti che egli si sforzava scoprire e che avrebbe servito a dirigere e rettificare gli ulteriori lavori analitici. Perciò senza mutare indirizzo nelle sue idee e nei suoi studj, connettendo la nuova teoria atomica al sistema dualistico elettrochimico, procedè con passo assai più celere e sicuro per la via per cui si era già inoltrato.

(1) Su questo Berzelius non si espresse mai esplicitamente.

8

Voglio ora inserire le parole con cui il Berzelius narra questo fatto di tanto rilievo nella storia della sua vita intellettuale e della chimica moderna.

• Domentre io mi occupava di questi lavori m'imbattei nelle • esperienze di Wollaston (Giornale di Nicholson novembre 1808) • sui sali acidi, in rapporto all'ipotesi di Dalton, che, cioè quando • i corpi possono combinarsi in proporzioni diverse, tali propor-• zioni rappresentano costantemente un semplice multiplo di 1, 2, 3, 4 • ecc. con il peso d'uno dei corpi: ciò che l'esperienze di Wolla-• ston sembravano anche confermare. Questa maniera di conside-• rare le combinazioni dei corpi spande a primo colpo d'occhio • una gran luce sulla dottrina delle affinità, ragion per cui può • considerarsi come il più gran passo che ha fatto la chimica verso • il suo perfezionamento come scienza, ove già l'ipotesi di Dalton, • possa esser provata. Io ignoro il modo come dettagliatamente • Dalton trattò quest'ipotesi e su quali sperienze l'abbia fondato; • o meno modificata:

• Si vedrà in seguito, che quando due corpi, per es. A e B pos-• sono venir combinati in differenti proporzioni, queste saranno, • o 1° 1 A con 1 B (ciò che noi chiamiamo combinazioni al mi-• nimum); 2° 1 A con 1  $\frac{1}{2}$  B (o piuttosto 2 A con 3 B); 3° 1 A • con 2 B, o 4° 1 A con 4 B, però in queste esperienze non si • troverà esempio di 1 A con 3 B.

« Si troverà a di più, che se due corpi A e B hanno ambedue • affinità per altri due C e D, il C che satura A è a D, che sa-• tura A; come è C a D, di cui il B è saturato. Se per es. 100 • parti di piombo al minimum, prendono 15, 6 parti di zolfo e 7,8 « d'ossigeno, e se 100 parti di ferro, secondo l'analisi di cui ap-« presso renderò conto, prendono 58, 8 parti di zolfo, la compo-« sizione dell'ossido di ferro può trovarsi per un semplice calcolo, « cioè 15, 6:7,8::58,8:29,4 e 100 parti di ferro prendono 29,4 • parti d'ossigeno. Questo sarà ancor vieppiù confermato da altre « esperienze in prosieguo—Si può fare ancora di questa maniera « la valutazione di tutte le combinazioni binarie, come ancora la « composizione dei sali può trovarsi con un simile calcolo, come • di già da lungo tempo fu provato dal dottor Richter. Egli è evi-• dente che il risultato del calcolo sarà sempre più sicuro di quello « dell'analisi ove però vi siano dei dati sicuri per il calcolo me-· desimo. Le analisi che vado ad esporre sono state fatte sotto que-2

• sto punto di vista colla più grande diligenza, e le più impor-• tanti più volte ripetute pria ch'io mi sia affidato a tirarne delle « conseguenze; epperò malgrado che le più importanti fra di esse « a colpo sicuro non si troveranno false di più d'un millesimo, e « le altre più della metà dell'un per cento non sono perciò meno • inesatte per essere considerate come approssimazioni. Quando • v'ha un piccolo errore negli esperimenti in ciascuna esperienza • ne risulta talvolta una compensazione. ma tal'altra ancora, un « errore che si moltiplica alla fine del conto. Forse giammai si • perverrà a dare all'analisi chimiche quel grado di perfezione bi-• sognevole perchè i risultati esprimessero sino agli ultimi deci-« mali le varie proporzioni dei principj; però non sarà impossi-• bile, quando si avranno istituite diligentemente molte analisi, che • vi si possa introdurre mercè il calcolo una perfetta correzione. · Io riferirò i miei lavori nell'ordine il più convenevole per ren-• dere chiaro il soggetto senza entrare nelle speculazioni teoriche. • La teoria che si trova legata ai risultati dell'esperienze è troppo • evidente da per se stessa, e per ciò che riguarda presentimenti « ai quali queste esperienze potranno dar luogo, essi nasceranno » spontaneamente in ogni lettore attento. (Essais sur les proportions « determinées dans les quelles se trouvent réunis les éléments de la « nature inorganique par L. M. Berzelius. » Annales de Chimie,

tom. 78, pag. 7-1811).

Per meglio intendere questa composizione del moto proveniente dalla continuazione e sviluppo dei lavori di Proust e di Richter con quello comunicato dalla nuova teoria atomistica di Dalton, giova indagare per qual direzione questa ultima da se sola, ancor prima che Berzelius avesse incominciato i suoi lavori sulle proporzioni, avea già avviato la scienza, applicandosi specialmente allo studio degli ossisali di accordo alle idee di Lavoisier allora dominanti.

Dalton ammetteva gli atomi degli elementi dotati di pesi diversi che possono esprimersi in numeri, prendendo per unità il peso atomico di uno di essi.

Cotesti atomi elementari combinandosi, ossia juxtaponendosi 1 ad 1, 1 a 2, 1 a 3, etc. formano gli atomi composti di 1° ordine, i cui pesi perciò sono espressi dalle somme dei pesi degli atomi elementari contenutivi.

Gli atomi composti si combinano tra loro negli stessi rapporti semplici ed interi degli atomi elementari.

Nell'ipotesi di Dalton non era invero assolutamente esclusa la

possibilità della combinazione di 2 o più atomi di un corpo con 3 o più dell'altro, ma cgli e i suoi seguaci preferirono sempre la supposizione più semplice: cioè che in un atomo composto di qualsiasi ordine uno dei due componenti vi fosse contenuto per un sol atomo e nei primi o unici composti di due corpi vi fosse sempre un sol atomo dell'uno ed un solo dell'altro.

Da cotesta teoria scaturivano spontanee in una sola volta le leggi già note e quelle nuove che così si scoprivano sulle proporzioni chimiche, tra le quali non sarebbe stato possibile trovare un nesso senza l'ajuto di essa: cioè la nuova legge delle proporzioni multiple, quella che fu poi detta degli equivalenti composti, e quella delle proporzioni reciproche scoverta già da Wenzel e Richter trai componenti immediati dei sali e per impulso della teoria atomistica estesa, colle modifiche provenienti dalle proporzioni multiple, ai loro ultimi elementi ed alle combinazioni di qualsiasi specie e di qualsiasi grado.

Io non voglio qui prender parte alla discussione molto agitata tra i biografi di Dalton, se egli avesse avuto o no conoscenza delle leggi di Wenzel e di Richter e se avesse tratto profitto dalle analisi di Proust, quando concepiva la sua teoria atomica, o se invece si fosse elevato ad essa per una di quelle vie di scorcio, per le quali molti ingegni eletti da pochissimi ed imperfetti dati sperimentali giungono alla verità.

Cotale disamina se ha qualche importanza per la storia della mente del chimico di Manchester, ne ha pochissima per la storia generale dello sviluppo della scienza.

Qualunque però sia stato il cammino per cui Dalton giunse alla sua teoria, certo è che il Thomson appena ne conobbe le basi, non ebbe bisogno di lunga spiegazione per apprezzarne il valore e trarne da sè solo i principali corollarj.

Nel 1804, il 26 agosto, il signor Thomson di Glascow ebbe in Manchester una conversazione con Dalton, il quale gli espose il fondamento della sua teoria ed il modo come, mercè di simboli semplicissimi rappresentanti gli atomi dei corpi semplici coi loro corrispondenti pesi, egli esprimeva la composizione atomica di alcuni composti tra i quali l'acqua, l'ossido di carbonio, l'acido carbonico e l'ammoniaca.

I simboli da lui adoperati erano i seguenti:

 Peso atomico

 O Ossigeno
 . . . . . . . . . . . . . . . . 6, 5

Peso atomico

$\odot$	Idrogeno	•		•	۰.		•						1	
lacksquare	Carbonio		•	•		•		•	•	•	•		5	
Φ	Azoto .					•						•	5	
		• •				4.4			$\sim$	~	11	 а.		

L'acqua era perciò rappresentata da  $\bigcirc \odot$ ; l'ossido di carbonio da  $\bigcirc \oplus$ ; l'acido carbonico da  $\bigcirc \oplus \bigcirc$ ; l'ammoniaca da  $\bigcirc \odot$ .

Il Thomson narrando questa conversazione nella sua storia di chimica dice quanto segue:

Fu questa felice idea di rappresentare gli atomi e la costituzione dei corpi con simboli che diede alle opinioni di Dalton
tanta chiarezza. Io fui rapito colla nuova luce che immediatamente colpi il mio spirito, e vidi a colpo d'occhio l'immensa importanza di tale teoria, quando sarà pienamente sviluppata.

Nella terza edizione del Sistema di Chimica pubblicata nel 1807 e tradotta in francese nel 1809, il Thomson introdusse già una chiara esposizione della teoria di Dalton, divulgandola così tra i chimici che l'ignoravano. E non mancò di avvertire sin d'allora come la nuova teoria comprendeva la spiegazione ed il legame di tutto ciò che era stato indicato prima da Proust, da Wenzel e da Richter e come essa estendeva le leggi scoverte dai due ultimi e facea prevedere altri rapporti semplici da verificarsi tra i componenti dei sali.

Nel tomo V del citato libro in un paragrafo intestato. « Ipotesi « di Dalton relativamente alla densità degli atomi dei gas », dopo aver detto che nulla era stato ancora pubblicato da Dalton su questo soggetto, e quel che egli osava pubblicare col permesso dell'inventore era « il risultato di alcuni minuti di conversazione e di « appunti presi e scritti in fretta », si esprime così:

• Secondo tale ipotesi, quando due elementi si uniscono per fare • un terzo corpo è da da presumersi che un atomo dell'uno si u-• nisce ad un atomo dell'altro a meno che non siavi qualche ra-• gione che faccia supporre il contrario. > Svolge la legge delle proporzioni multiple qual corollario dell'ipotesi enunciata; introduce i simboli di Dalton ed esprime così la composizione di molti corpi e dà una tavola di pesi (detti densità) degli atomi di alcuni corpi semplici e composti, riferiti all'atomo dell'idrogeno preso per unità.

Ammette come cosa non dubbia che i pesi degli atomi dei composti dedotti, sommando i pesi degli atomi elementari contenutevi, devono esprimere le proporzioni secondo cui questi composti si combinano l'uno coll'altro e render ragione delle leggi di Richter.—Ecco alcuni brani che si riferiscono a tale argomento tratti dal tomo VI (edizione Francese.—Parigi 1809 p. 66).

• Nei casi di decomposizioni reciproche di due sali neutri lo • stato di neutralità non è alterato .... Non si trova nella solu-• zione nè eccesso di acido nè eccesso di base. Questo fatto inte-• ressante stabilito ben distintamente la prima volta da Richter è • stato dopo enunciato da Guyton Morveau ed esposto più recen-• temente ancora da Berthollet, che ne ha fatto sentire tutta l'im-• portanza e l'ha confermato con un gran numero di proprie espe-• rienze. > Spiega poi la legge presso a poco così: sieno  $A \in B$  le quantità di due basi che si combinano alla stessa quantità di un acido; M ed N le quantità di due acidi che si combinano alla stessa quantità delle due basi che si combinano ad una comune quantità di qualsiasi acido, e viceversa sarà costante il rapporto M: Ntra le quantità dei due acidi che si combinano a qualsiasi base.

• Ora, prosiegue, è impossibile che ciò possa avvenire a meno • che l'unione degli acidi e delle basi non si operi sia atomo ad • atomo, sia per un deteterminato numero di atomi dell'una di • queste sostanze ad un atomo dell'altra.

• Noi dunque troviamo qui ancora una prova decisiva che la • teoria di Dalton è più che una semplice ipotesi, e che essa me-• rita una attenzione particolare, e può essere di gran soccorso • per la ricerca delle parti costituenti dei corpi solidi. •

Discute poi alcune analisi di sali al fine di determinare i pesi, che egli disse densità, degli atomi degli acidi e delle basi; riferiti s'intende alla stessa unità a cui furono riferiti i pesi atomici dei corpi semplici. In ciò fu sempre guidato dalla ipotesi che i sali neutri contenessero un atomo di acido ed uno di base, fermo nel convincimento che i pesi degli atomi composti così dedotti doveano coincidere con quelli dedotti, sommando gli atomi elementari ammessi nei composti.

Prima di dare la tavola calcolata dice quanto segue:

Noi ci troviamo così in istato di riunire in una sola tavola
le densità relative di un atomo di tutti gli acidi e di tutte le
basi, che noi abbiamo potuto calcolare, e la considerazione di
queste densità (pesi atomici) deve fissare la nostra attenzione,
perchè rappresentano, tanto approssimativamente quanto lo stato
attuale della nostra scienza il permette, il peso vero degli acidi
e delle basi che si saturano reciprocamente e formano i sali
neutri.

Dopo aver dato la tavola indicata soggiunge:

La densità, (cioè peso atomico), di un atomo dei sali neutrí
formato dalla combinazione di questi corpi si ottiene sommando
i numeri rappresentanti la densità di un atomo di acido e quella
di un atomo di base. »

Non è mestieri di grande perspicacia per indovinare che questi pesi degli atomi composti dei sali indicavano le quatità che prendono parte nelle decomposizioni reciproche, cioè quelle che furono poi dette *equivalenti composti*.

Intorno ai soprasali e sotto-sali (sali acidi e basici) Thomson dice nello stesso libro: ' « La maniera più semplice di considerare que-« sti corpi è di figurarsi che i soprasali sono composti di 1 atomo « di base e 2 di acido, e i sottosali di 2 di base ed 1 di acido. »

Intorno a quelli allora detti sali tripli, cioè di un acido con due basi dice: « Vi ha luogo a credere che tali combinazioni sono il « risultato dell'unione di un atomo di un sale ad un atomo del-« l'altro. »

Finalmente riguardo all'acqua combinata coi sali detti da lui idrati si esprime così: • Si può concepire che la formazione di un • idrato risulta dalla combinazione di un atomo di sale con uno • o più di acqua; la proporzione di acqua sembra eccedere quella • di un atomo; ma le esperienze fatte sinora sulla proporzione di • acqua nei sali non sono abbastanza precise per dedurne il nu-• mero d'atomi di acqua che entrano in tali composti. Nel solfato • di potassa non pare esservene, mentrecchè nel s'olfato di soda • il numero di atomi di acqua non può essere minore di 11. »

Lamenta inoltre nel medesimo libro il difetto di analisi esatte dei sali metallici per cui non era allora possibile determinare i pesi atomici degli ossidi metallici.

Quasi contemporaneamente alla pubblicazione di questa opera, cioè al cominciamento del 1808, il Thomson pubblicava nel *Phylo*sophical Transactions e nel Nicholson's Journal (vol. 21, p. 87) alcune proprie esperienze sugli ossalati di stronziana e di potassa, le quali confermavano ciò che egli aveva indovinato sulla legge delle proporzioni multiple nella combinazione degli acidi colle basi.

Il Wollaston il quale, analizzando i carbonati alcalini, i due solfati e i tre ossalati di potassa, aveva anche egli osservato altri esempj di questa medesima legge ed era in cerca della causa di essa, prima di avere avuto sentore della teoria di Dalton, si affrettò appena che notizia di essa dalla comunicazione fatta da Thomson, ad

I

esporre alla Società Reale i risultati delle proprie ricerche con una memoria che fu anch'essa pubblicata nel vol. 21 del *Nicholson's Journal*; della quale voglio qui inserire un brano per meglio chiarire come il concetto di Dalton cadeva in un terreno già preparato a riceverlo e svilupparlo. Il Wollaston dopo avere rammentato le esperienze di Thomson prosiegue così:

• Siccome io aveva osservato la medesima legge in varj altri • esempj di sali sopraacidi e sottacidi, io pensai che non sarebbe • improbabile che questa legge si estendesse generalmente a tali • composti ed era mio disegno di seguire le ricerche su questo ar-• gomento colla speranza di scoprire la causa cui una tale rego-• lare relazione potesse essere ascritta.

• Ma dopo la pubblicazione della teoria di Dalton sulle combi-• nazioni chimiche, come fu spiegata ed illustrata dal Dottor Thom-• son, la ricerca ch' io mi ero proposto pare essere divenuta su-• perflua non essendo i fatti da me osservati che particolari esempj • delle più generali osservazioni di Dalton: che in tutti i casi gli • elementi dei corpi sono disposti ad unirsi atomo ad atomo o se • uno di essi è in eccesso eccede in un rapporto che può essere • espresso da qualche semplice multiplo del numero dei suoi a-• tomi > — Poi soggiunge: • Io sono inoltre inclinato a pensare che • quando le nostre vedute saranno sufficientemente estese, da farci • capaci di ragionare intorno alle proporzioni degli atomi elemen-• tari, noi troveremo la sola relazione aritmetica non essere suf-• ficiente a spiegarci la loro scambievole azione, e saremo obbli-• gati a farci un concetto geometrico della loro relativa disposi-• zione in tutte e tre le dimensioni della estensione solida. >

Nel 1809 comparve in Francia la traduzione del sistema di chimica di Thomson con una introduzione di Berthollet. Quest'ultimo non poteva accogliere pienamente la teoria di Dalton, la quale dava causa vinta alle idee di Proust contro cui avea lungamente combattuto: nonostante ne apprezzò altamente il valore e non gli sfuggi l'importanza delle verifiche sperimentali già fatte. Ecco difatti come si esprime nell'introduzione al libro di Thomson.

Si troverà in questa opera una esposizione elegante una ipotesi ingegnosa di Dalton, colla quale spiega le proporzioni costanti che si osservano negli elementi di alcuni composti.....
Questa ipotesi dà la spiegazione di un fenomeno di cui la causa
è stata sin ora oscurissima; ma più è seducente più richiede di
essere sottomessa ad un attento esame. Thomson ha fatto con im• parzialità l'applicazione di questa ipotesi a molti fatti proprj • a verificarla; dopo la pubblicazione di quest'opera ha fatto os-• servazioni sue proprie • e qui dà un sunto delle due memorie sopraindicate di Thomson e di Wollaston. Coerentemente alle sue idee sulle combinazioni, espone in seguito i suoi dubbj sulla generalità della legge delle proporzioni multiple e poi prosiegue così: • Intanto • non può negarsi che vi hanno molte combinazioni costanti nella • loro composizione e che non possono farsi che in certe propor-• zioni o in un piccol numero di proporzioni, e conviene di esa-• minare se l'ipotesi di Dalton è veramente la più propria a ren-• dere ragione di questo fenomeno, limitandosi a riguardarla come • una causa che spesso non ha influenza sensibile sulle combina-• zioni.

Quanto alla determinazione dei pesi degli atomi che entrano
in combinazione, si richiede ancora una supposizione cioè che la
combinazione di cui si fa uso contenga un atomo riunito ad un
altro atomo; ma questa supposizione non è suscettiva di alcuna
prova, benchè sia facile per qualsiasi genere di combinazione si
immagini, trovare nelle analisi numeri che si accordano con esso.» (Thomson, Système de Chimie, Paris 1809, V. I, p. 27)

Nello stesso anno il Berthollet confermava con proprie esperienze quelle di Thomson e Wollaston. (Mèmoires de la Société d'Arcueil tomo 2º 1809, p. 470). Il Gay-Lussac nella sua memoria sulle combinazioni delle sostanze gassose, inserita nello stesso volume or ora citato, si mostra informato della *ingegnosa idea* di Dalton, specialmente per ciò che riguarda le proporzioni multiple.

Era inoltre avvenuta già la pubblicazione del primo volume del Nuovo Sistema di Filosofia chimica di Dalton, il qual libro però non conteneva in riguardo all'applicazione della teoria atomica alla chimica cose di maggiore importanza di quelle che erano state già svolte da Thomson.

Verso il 1808 dunque la ipotesi di Dalton era già abbastanza divulgata per essere discussa e per guidare a nuovi lavori sperimentali; ed, indipendentemente dai lavori di Berzelius, aveva presa la sua via di sviluppo, dirigendosi allo studio ed alla interpretazione delle relazioni quantitative tra i componenti dei sali, argomento che più d'ogni altro allora attirava l'attenzione dei chimici.

Per continuare in quèsta via le idee non mancavano, mancava soltanto sufficiente copia di dati sperimentali esatti come il Thomson l'aveva più volte avvertito. I diligenti e perseveranti lavori sperimentali del Berzelius, incominciati sin dal 1807 e proseguiti con maggiore ardore dal 1809 in poi, vennero dunque a proposito nel momento preciso che era richiesto per l'ulteriore svolgimento della teoria atomica e per l'applicazione di essa alle varie parti della chimica. Per tal fine il chimico svedese, fece certamente di più che tutti i suoi contemporanei.

Peccato che l'ostinazione di riguardare l'acido muriatico e l'ammoniaca come composti dell'ossigeno lo fece spesso aggirare per tortuosi cammini, nei quali poco mancò non perdesse di vista la meta. Egli alla fine d'una di queste corse infruttuose a ragione esclamò: • Io mi sono avanzato in un vasto campo di ipotesi; è ben diffi-• cile scoprire la verità e tanto più io credo dover pregare i miei • lettori a giudicarmi con indulgenza. » (Annales de Chimie t. 79, pag. 260).

Dissi già sopra come il Berzelius avesse incominciato le sue ricerche sui componenti dei sali al solo fine di verificare le leggi che egli attribul a Richter, senza prevedere l'estensione del soggetto; come dall'andamento degli esperimenti stessi fosse stato condotto a penetrare ancor più dentro nelle relazioni quantitative fra i componenti ultimi dei sali; come battendo tale via la sua attenzione fosse stata rivolta ai risultati delle esperienze di Proust; come infine avendo avuto conoscenza della legge delle proporzioni multiple, verificata da Thomson e Wollaston, e della teoria di Dalton da cui tale legge ed altre relazioni semplici scaturivano, abbia ripreso ed esteso le sue ricerche analitiche con maggior sicurezza ed alacrità; senza però mutare sensibilmente la direzione già presa. Si direbbe che la mente del chimico svedese fosse anch' essa disposta, come quella di Wollaston, a raccogliere e sviluppare l'ipotesi di Dalton.

I lavori fatti da Berzelius sulle proporzioni determinate in cui si trovano riuniti gli elementi della natura inorganica, si raggirano principalmente nel campo dei sali, e perciò dei composti dell'ossigeno, e soltanto subordinatamente si rivolsero qualche volta ad altri composti binarj come ai solfuri. L'ossigeno era la misura alla quale riferiva, sia direttamente sia indirettamente, le quantità degli altri componenti dei sali ed anche dei composti binarj non contenenti ossigeno, come i solfuri.

L'ossigeno, egli disse, il solo corpo elettropositivo assoluto che
esiste nella natura è dovunque la misura dalla quale noi determiniamo le proporzioni relative delle parti costituenti di un com-

• posto, e per questo fine è indifferente che contenga o no ossigeno. • (Annales de Chimie t. 86, p. 127).

Applicando e migliorando i metodi analitici di Bergman, Wenzel, Richter, Klaproth, Kirwan etc. e dello stesso Wollaston non ebbe bisogno di pesare gli acidi liberi o le basi libere nel determinare le proporzioni con cui si combinano l'un l'altro o nello stimarne la quantità prodotta da un dato peso del radicale, e così potè superare gli ostacoli che alla continuazione del suo lavoro avrebbe frapposto la difficoltà di avere liberi di acqua gli acidi e le basi. Per mezzo della legge di Richter egli potè anche calcolare le quantità di metallo e di ossigeno contenute in quelle basi che non si erano ancor decomposte.

Nella prima sua memoria sulle proporzioni (Annales de Chimie t. 78, p. 5) si scorge evidentemente come sulle prime, nell'indagare i rapporti trai componenti dei sali, non avesse avuto altra guida che le idee di Richter, e delle idee di Wollaston e Dalton non avesse preso altro che la legge delle proporzioni multiple per applicarla specialmente alla comparazione dei varj gradi di ossidazione dei metalli o dei radicali degli acidi.

Egli di fatto nella conclusione della prime memoria dice così: • Le esperienze precedenti avendo di un modo assai preciso con-• fermato le regole dell'affinità esposte al cominciamento di questo • trattato (cioè quelle due di Richter trascritte da noi sopra) cosi • bene che la circortanza che ne è un necessario corallario, che cia-• scun acido suppone nella base con cui dà un sale neutro la slessa • quantità di ossigeno, di modocchè la quantità di base che satura • un acido dipende dalla capacità del radicale combustibile (metallo) • per l'ossigeno, io credo poterne fare l'applicazione all'analisi degli • alcali. » Or bene, cotesta espressione capacità di un metallo per l'ossigeno è tratta di peso dalle memorie di Richter; il Dalton invece avrebbe detto in quel luogo peso atomico del metallo.

Riguardo alle proporzioni multiple egli trovò che l'ossigeno negli ossidi di piombo sta come  $1:1 \frac{1}{2}:2$ , negli acidi solforoso e solforico come 2:3, negli ossidi di rame come 1:2, nei due ossidi di ferro, (per come supponeva esistessero nei sali) come  $1:1 \frac{1}{2}$ ossia come 2:3. Preoccupato molto dell'idea di Dalton che nella serie dei composti di due elementi non doveva mancare il primo termine dei multipli, egli disse resta a sapere da ricerche future se il solfo ha un grado di ossidazione inferiore all'acido solforoso o superiore al solforico. È da notare che il Dalton nel secondo volume della sua filosofia chimica pubblicato nel 1810 dava all'acido solforoso e solforico gli stessi posti nella serie dei multipli, dicendo contenere il solforoso 2 atomi di ossigeno ed il solforico 3; cercava poi il primo grado di ossidazione nel solfo che si separa diviso dalle soluzioni di quello che dicevasi solfuro di calce.

Il Berzelius inoltre compara i gradi di ossidazione del ferro a quelli dello zolfo, il che, nel linguaggio atomico ch'egli allora non usava ancora, vorrebbe dire che l'ossido ferroso conteneva 2 e il ferrico 3 atomi di ossigeno; e riguardo poi al primo grado di ossidazione di tal metallo disse che mancava « a meno che non possa « essere scoverto nell'avvenire in qualche composto di cui non ab-« biamo ancor presentimento per esempio nel ferro che entra nella « materia calorante del sangue o in altro composto simile. »

In questa stessa memoria è narrata la verifica della legge delle proporzioni multiple nei due solfuri di ferro, e l'importante fatto, di cui sopra facemmo cenno, della trasformazione del solfuro di piombo in solfato; il che lo condusse a stabilire nella memoria successiva la regola generale così espressa : « tulto composto tra corpi • non ossidati, pare esser tale che ossidandosi produrrà un com-• posto di ossidi; • vi sono inoltre esposti i fatti fondamentali che lo condussero alla legge del rapporto tra l'ossigeno dell'acido e quello della base, cosa che fu da lui sempre creduta la più importante che abbia scoverta.

Nella memoria successiva (Annales de Chimie tom. 79, pag. 113) espone altre esperienze in conferma delle precedenti, esamina la composizione dell'idrogeno solforato, e dice che esso o si combina colle basi o vi agisce per doppia decomposizione, facendo acqua e solfuro metallico: nell'uno e nell'altro caso le quantità d'idrogeno solforato e di ossido metallico che agiscono contengono l'idrogeno, il solfo, il metallo, e l'ossigeno in tali rapporti che l'ossigeno può fare coll'idrogeno acqua, e collo zolfo quel tale primo ossido che manca nella serie; il che nel linguaggio di Dalton si sarebbe espresso dicendo che prendon parte all'azione un atomo di idrogenò solforato ed uno di ossido, e che sì l'uno che l'altro contengono un atomo di ciascuno elemento. Questo fatto era inoltre un bello esempio dell'applicazione della legge di Wenzel ai composti binarj.

La cosa poi di maggior rilievo in questa memoria è certamente quella che riguarda i rapporti tra l'ossigeno degli acidi e delle basi. Egli dice ciò che segue:

• Avendo fatto l'osservazione che nei solfiti e solfati l'acido con-

tiene 2 o 3 volte tanto ossigeno che le basi, mi parve verosimile
che lo stesso rapporto deve esistere fra l'ossigeno degli acidi e
quello delle basi in tutti gli altri sali; i risultati delle mie esperienze confermarono questa mia supposizione e diedero luogo alla
scoverta di una legge che in seguito io tenterò da un lato di
spiegare e dall'altro di applicare. Questa legge consiste essenzialmente in ciò che segue. Nei sali neutri l'ossigeno dell'acido è
un prodotto di quello della base per un numero intero, cioè adire per 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8. Si può esprimere questa legge
di un modo generale: Quando due sostanze ossidate entrano in
un composto neutro, l'ossigeno di quella che nella pila elettrica
sarebbe attirata al polo positivo è un multiplo intero dell'ossigeno di quell'altra che si deposita al polo negativo.

Applicò questa legge all'acido carbonico, analizzando e calcolando le altrui analisi dei carbonati di piombo, di barite e di calce, e considerò come neutri i carbonati nei quali l'ossigeno dell'acido è due volte quello della base. Anche qui potrebbe dirsi che ciò era stato implicitamente ammesso da Dalton che sin dal 1804 aveva detto l'acido carbonico contenere due atomi di ossigeno.

Negli ulteriori lavori fatti per molti anni di seguito con ammirevole assiduità e perseveranza Berzelius si sforzò di estendere e verificare questa legge.

Invero non riescì sulle prime a scoprire la composizione dell'acido azotico, fosforico, arsenico, ecc. e dei corrispondenti sali, c quando più tardi pei proprj ed altrui lavori fu dimostrato che nei più stabili fosfati ed arseniati l'ossigeno dell'acido stava a quello della base come 5:2 o come 5:3, egli non volle ammettere una eccezione alla sua legge per la quale nei sali neutri l'ossigeno dell'acido dovea essere un multi plo intero di quello della base, e perciò considerò come chimicamente neutri i fosfati ed arseniati nei quali il rapporto tra l'ossigeno dell'acido e della base era come 5:1; aggiungendo, per ispiegare i fatti, che l'acido arsenico e fosforico aveano il singolare carattere di preferire fare sali basici sin anche cogli alcali, e che tali sali basici aveano l'apparenza di neutri.

Tutto ciò era perfettamente di accordo colla tendenza che aveano i seguaci di Dalton di considerare i sali neutri formati da un atomo di metallo ed uno di ossigeno. Ma ciò che essi non prevedevano e sulle prime non accolsero volentieri fu il fatto, da Berzelius indovinato e poi dimostrato sperimentalmente sempre meglio, che nei sali neutri fatti dallo stesso acido con due ossidi diversi dello stesso metallo sono costanti le quantità di radicale dell'acido, e dell'ossigeno, e varia soltanto quella del metallo; il che col sistema dualistito si esprimeva dicendo essere costante il rapporto tra l'ossigeno dell'acido e quello della base.

Cade in acconcio il seguente brano di una lettera di Berzelius a Dalton che qui inserisco per dimostrare la ferma fede che il primo avea nella sua legge, e come questa ultima era fuori dalle cose previste dalla teoria atomica del chimico inglese.

• Voi chiamale il solfato del comune ossido di ferro un super-• solfato. Io non posso vedere la ragione di ciò, perchè l'acido • neutralizza una quantità di base il cui ossigeno è  $\frac{1}{3}$  di quello • dell'acido, precisamente come nel neutro solfato di potassa. » (Memoirs of te life and scientific researches of John Dalton, By William Charles Henry — London 1854, pag. 100).

Nel seguito delle sue memorie sulle proporzioni, inserite negli Annales de Chimie, egli venne confermando la legge delle proporzioni multiple nei sali acidi e in quelli basici, fedele sempre alla sua definizione di sale neutro; espose importanti esperienze sui sali doppj, cercando sempre di verificare « l'ipotesi che in una com-« binazione di molti corpi ossidati, l'ossigeno di quella delle parti « costituenti che ne contiene la più piccola quantità è un divisore » comune delle differenti quantità di ossigeno che si trovano nelle « altre parti costituenti. » (Annales de Chimie tom. 82, 1812, « pag. 261).

Pigliando ad esempio l'allume : « l'ossigeno della potassa essendo « la più piccola quantità, l'allumina ne contiene 3 volte, l'acido « solforico 12 volte e l'acqua 24 volte. »

Può dirsi che al fine di verificare la medesima regola, la quale invero non era che un ampliamento del rapporto multiplo dell'ossigeno degli acidi e delle basi, siano state rivolte le accurate esperienze fatte sulle combinazioni dell'acqua. I risultati ottenuti furon tra i più favoroli per l'ulteriore progresso della chimica.

Egli è pur vero che da più tempo i chimici si erano accorti che la più parte degli acidi e delle basi contengono gli elementi dell'acqua che si rende libera al momento che i primi si combinano alle seconde; si erano anche fatte alcune esperienze per determinarne la quantità. Il Thomson avea indovinato che spesso più atomi di acqua si combinano ad uno di sale, ed il Dalton nel secondo volume della sua Filosofia chimica pubblicato nel 1810 aveva sin detto che la potassa caustica contiene 4 atomo d'acqua ad 1 della vera base, l'acido solforico al massimo grado di concentrazione 1 atomo d'acqua per 1 d'acido e quell' acido idrato cristallizzabile il doppio d'acqua.

Il Berzelius però definì più chiaramente e nettamente, che non - fosse stato fatto prima, le varie funzioni dell'acqua e fornì i dati più esatti sulle proporzioni di essa nelle varie combinazioni. Nel Seguito delle esperienze sulle proporzioni secondo cui si riuniscono gli elementi della nature inarganica (Annales di Chimie 1812, t. 81, p. 978), si esprime così :

Nei trattati precedenti ho professato l'idea che l'acqua fa cogli
ucidi da base e colle basi da acido. Ho anche detto che l'acqua
di cristallizzazione nei sali deve sempre contenere una quantità
di ossigeno multiplo intero di quello della base. Colle esperienze
seguenti lenterò inettere più in chiaro questa doltrina.

I risultati dell'esperienza furono invero conformi a ciò che egli, e prima di lui Dalton e Thomson aveano indovinato.

L'acqua combinata cogli acidi, egli dice nelle conclusioni delle
sue esperienze, fa l'ufficio di base e la quantità di ossigeno che
vi è contenuta è uguale a quella di qualsiasi altra base che satura il medesimo acido. L'acqua che fa da base è combinata coll'acido di una maniera differente da quella con cui l'acqua di cristallizzazione è combinata con alcuni acidi cristallizzabili. Questi
ultimi possono considerarsi come sali cristallizzati a base d'acqua contenenti inoltre acqua di cristallizzazione.

L'acqua che si combina colle busi saline fa l'ufficio d'acido e
perciò queste combinazioni sono state dette idrati; nondimeno
l'acqua non contiene che una quantità di ossigeno eguale a quella
della base. L'ossigeno dell'acqua è qualche volta una divisione
per un numero intero di quello della base. Sonvi idrati contenenti acqua di cristallizzazione come sali a base d'acqua con acqua di cristallizzazione. »

Nei sali neutri ed in quelli ad eccesso d'acido, l'ossigeno dell'acqua di cristallizzazione è multiplo intero di quello della base;
nei sali ad eccesso di base, l'ossigeno dell'acqua di cristallizzazione ora è un sottomultiplo, ora un multiplo sia dell'ossigeno
dell'acido, sia di quello della base. >

Dopo questi primi lavori del Berzelius e dopo quelli di Gay-Lussac, il quale avea anche sulla composizione in peso dei corpi fornito per metodi originali risultati importanti, s'era già fatto maturo il tempo di compire l'opera così bene incominciata ed avviata da Thomson : cioè di dare alla teoria atomica di Dalton un maggiore sviluppo

e di servirsi di essa come strumento per riassumere, connettere e verificare i dati sperimentali sulla composizione dei sali, in modo da farsi rapidamente i calcoli delle quantità di sostanze che devono essere impiegate nelle varie reazioni e dei prodotti che se ne devono ottenere.

Ciò fece da un lato il Wollaston colla sua *Scala sinoliica degli* equivalenti chimici inserita nel Phylosophical Transactions del 1814 e dall'altro il Berzelius con una numerosa serie di memorie e di trattati; il primo in un campo più ristretto e per un fine parziale e pratico, il secondo in un campo più vasto e per uno scopo più generale e più teoretico, ch'egli allargò ed estese sempre più nella sua lunga carriera scientifica.

Il primo non facendo gran caso del fatto (invero ancora non bene chiarito) dei sali delle due basi che dà il ferro, e limitandosi a considerare i sali del solo primo ossido insieme a quelli delle basi più energiche, seguì la tendenza daltoniana e le orme del Thomson, riguardando i sali neutri come formati da un atomo di base e da uno di acido. Volendo inoltre dare la più semplice spiegazione alla legge di Berzelius, cioè che nei sali l'ossigeno delle basi è l'unità della quale l'ossigeno degli acidi è multiplo intero, considerò gli atomi di quelle basi di cui tenne conto come contenenti un sol atomo di ossigeno e gli atomi degli acidi più interi atomi d'ossigeno; la quantità di radicale combustibile (metallo o non) esistente in un atomo di base o di acido riguardò come un solo atomo elementare, salvo il caso dell'ossido mercurioso e forse del ramoso nel quali fu costretto ammettere 2 atomi di metallo per 1 di ossigeno. Che spesso i più comuni acidi conteneano più atomi di ossigeno risultava non solo dalla legge di Berzelius, ma anche dallo studio della serie dei composti binarj che l'ossigeno facea coi radicali. Così il Dalton, il quale dava un gran valore a quest'ultimo criterio di dedurre il numero di atomi componenti un atomo composto aveva nella sua filosofia chimica, giovandosi dei dati sperimentali di Gay-Lussac, già assegnato, come sopra notai, all'acido carbonico 2 atomi di ossigeno, al solforoso 2 e al solforico 3 per un sol atomo di carbonio o di zolfo. L'accordo tra il peso dell'atomo composto determinato per guesta via e guello determinato per le combinazioni colle basi era stato già notato con soddisfazione dallo stesso Dalton (A New system of chemical Philosophy. Part. II, by John Datton. Manchester 1810, p. 398).

Raggirandosi le esperienze ed i ragionamenti di Wollaston in-

torno ai composti dell'ossigeno, l'andamento stesso dei calcoli lo condusse a prendere per unità dei pesi atomici dei corpi semplici e dei composti quello dell'ossigeno che volle fare eguale a 10.

Con le ipotesi e le convenzioni sopra indicate, ecco a grandi tratti l'andamento semplice del calcolo.

Dato dall'esperienza il rapporto tra i componenti di un ossido. per esempio quello di piombo, si determinava il peso atomico del metallo dalla quantità che si combina con 10 di ossigeno; sommando questo peso atomico del metallo con 10 di ossigeno si avéa il peso dell'atomo composto della base; questo peso potea anche esser determinato direttamente dalla quantità che si combina al peso già conosciuto dell'atomo di un acido, ed allora sottraendo dal peso atomico della base 10 si avea il peso dell'atomo del metallo quando anche la base non era stata ancor decomposta o non se ne era potuta fare l'analisi quantitativa per metodi diretti. Viceversa il neso atomico di un acido si determinava dalla guantità che è combinata nel sale neutro col peso atomico già noto di una base : conoscendo poi la composizione elementare dell'acido si calcolavano le quantità d'ossigeno e di radicale combustibile contenute nell'atomo composto dell'acido; la quantità di ossigeno divisa per 10 dovea · dare e dava sempre un quoziente intero, cioè il numero di atomi di ossigeno; la quantità del radicale era considerato come il peso atomico di esso. Dall'altro lato conoscendo il numero di atomi di ossigeno dell'acido dal posto che occupava nella serie di multipli e la sua composizione elementare. si calcolava il peso dell'atomo composto sommando i pesi degli atomi d'ossigeno col corrispondente peso di radicale ad essi combinato.

Il peso dell'atomo composto di un sale si faceva eguale alla somma dei pesi degli atomi dell'acido e della base e perciò degli elementi contenuti nell' uno e nell'altro.

Questo medesimo peso si potea dedurre dalla quantità di sale che dà un atomo di base o un atomo d'acido, o un atomo di metallo, o un atomo di radicale dell'acido. Così, a cagion di esempio, conoscendo dall'esperienza il rapporto tra il peso dello zolfo e quello del solfato di piombo da esso prodotto, si ha il rapporto tra il peso dell'atomo del primo e il peso dell'atomo composto del secondo, e perciò dato l' uno si calcolava l'altro. Parimenti trasformando un sale in un altro e determinando sperimentalmente il rapporto fra i pesi del primo e del secondo, si aveva il rapporto fra i pesi dei loro atomi, per cui dato il valore numerico dell'uno si deduceva quello dell'altro (riferito s'intende alla stessa unità).

Quest'ultima via fu quella che di preferenza seguì il Wollaston nel calcolare la tavola dei pesi atomici ch'egli disse equivalenti.

Convenuto chiamar 10 il peso atomico dell'ossigeno; ammesso che l'atomo dell'acido carbonico contiene 2 atomi ossia 20 di ossigeno ed 1 atomo di carbonio, avuto dall'esperienza che nell'acido carbonico il peso dell'ossigeno sta a quél del carbonio come 20:7, 54; il peso dell'atomo composto di guesto acido e = 20 + 7, 54 = 27, 54.

Ammesso poi che il carbonato di calce contiene un atomo di acido ed un di calce e trovato coll'esperienza che 47, 54 di acido carbonico son combinati a 35, 46 di calce, guest'ultima cifra esprimeva il peso atomico di questa hase.

Ammesso poi che la calce contiene un atomo d'ossigeno ed uno di calcio si ebbe il peso atomico di quest'ultimo metallo = 35, 46 -10 = 25, 46.

Il peso dell'atomo composto del carbonato di calce doveva essere eguale alla somma dei pesi atomici componenti cioè:

35, 46	+	27, 54	= 63, 00
atomo di calce		atomo dell'acido	peso atomico
•		carbonico =	del carbonato di calce
= 10 atomo di os-		20 peso di 2 atomi	_
sigeno		di ossigeno	•
+ 25, 46 atomo.		+ 7, 54 atomo	
di calcio		di carbonio	

Ammesso poi che ogni atomo di carbonato di calce ne deve dare uno di gualsiasi sale della stessa base o di composto dello stessometallo; trovato coll'esperienza che 63 (peso di un atomo) di carbonato di calce sciolto nell'acido muriatico diede a lui 69, 56 di muriato di calce (cloruro di calcio), assegnò tale cifra per peso atomico di questo ultimo sale; sottraendo poi da tale cifra il peso atomico del calcio 25, 66, la differenza 44, 1 dovea rappresentare il peso dell'atomo del cloro, se il muriato di calce era un composto binario di calcio e cloro, la somma dell'atomo dell'ossigeno e dell'atomo dell'acido se era invece un composto d'ossido e di acido. Così il Wollaston collocò nella sua tavola dei pesi atomici il muriato di calce e poi gli altri muriati « senza entrare, son sue parole, « in alcuna discussione sulla loro natura semplice o composta sulla « quale sin ora non vi è alcun argomento che sia concludente. » Pei carbonati di potassa e di soda prese per loro pesi atomici

Le quantità che si scioglievano nello stesso peso di acido in cui si scioglieva 63 di carbonato di calce, cioè che equivalevano a questo peso. Pesando i cloruri (muriati) formatisi si ottennero i pesi atomici di questi ultimi. Dai pesi atomici dei carbonati dedusse quelli degli ossidi alcalini, dai quali dedusse ancora quelli dei metalli liberi. Questi ultimi pesi dovevano poi anche aversi per metodi simili dai solfati; ed anche dai cloruri, sottraendo dai pesi degli atomi composti di questi sali 44, 1, senza curarsi se quest'ultima cifra rappresentasse il peso di un corpo semplice o la somma di tutto ciò che nel sale era aggiunto al metallo.

Da ciò che ho sopra con abbastanza e forse con troppa diffusione detto si capisce come per diverse vie il Wollaston potè controllare le sue cifre; non lo seguirò certamente in tutti questi calcoli che del resto egli stesso non credè dovere esporre con tutti i dettagli. Si capisce inoltre come in questo sistema di pesi degli atomi composti, quello dell'acqua trovossi fortemente collegato all'insieme sopratutto per mezzo dei dati sperimentali di Berzelius; difatti l'interpretazione più semplice di questi dati era che un atomo di acqua si combinava ad un atomo di acido o ad uno di base; e che nei sali idrati per un atomo di sale fossero spesso combinati più atomi di acqua di cristallizzazione.

Un passo importante fu fatto da Wollaston stabilendo per varie vie coerentemente al suo sistema, i pesi atomici degli azotati, dell'acido azotico, dell'azoto libero e dell'ammoniaca; così trovò doversi ammettere nell'acido azotico 5 atomi di ossigeno per uno di azoto, nell'ammoniaca 3 atomi d'idrogeno per uno di azoto, staccandosi in questa parte da Dalton. A questi risultati pervenne certamente per essersi liberato da quegli imbarazzi delle ipotesi di Berzelius sulla composizione dell'azoto e dei composti di esso. È facile indovinare che avendo dovuto fissare per peso atomico dell'azoto la quantità contenuta in un atomo di acido e per peso atomico dell'ammoniaca la quantità che si combina ad un atomo di acido e di acqua nei sali, fosse stato costretto ad abbandonare la costituzione attribuita da Dalton all'ammoniaca ed a fare una breccia alla supposizione che l'unico composto fatto da due corpi dovesse contenere un atomo dell'uno e un atomo dell'altro. Non fu egualmente il Wollaston felice nel determinare la composizione dell'acido fosforico e dei fosfati; la qual cosa invero richiedeva una maggiore maturità della scienza e maggiore precisione nelle analisi.

Così il Wollaston tessè le prime fila del sistema dei pesi atomici

e della costituzione attribuita ai composti inorganici, tal quale era dettato dall'applicazione della teoria di Dalton avviata da Thomson d'accordo colle idee dualistiche intorno alla costituzione degli ossisali. Era e fu facile rettificare le cifre con esperienze più esatte ed aggiungere i pesi atomici dei corpi che si venivano scoprendo o meglio studiando : così si compì la tavola dei pesi atomici che fu adottata generalmente dai chimici inglesi Thomson, Prout, Davy, ecc., non importa se da alcuni chiamati atomici, da altri equivalenti, da altri numeri proporzionali.

Se i risultati di guesta tavola si esprimono per mezzo di guei simboli che furono poi usati, si avranno quelle formole dette degli equivalenti, tali quali furono adoperate dalla maggioranza dei chimici e da alcuni tuttavia. Invero il far ciò non sarebbe un grave anacronismo, poichè il Dalton e i suoi seguaci espressero gli atomi dei corpi semplici per mezzo di simboli e la costituzione dei composti con l'unione di tali simboli. Immaginate che dovendo dare a tutti i corpi semplici simboli a parte, con cerchi diversamente segnati, come Dalton facea per aver forse un' immagine della forma rotonda che attribuiva agli atomi, trovinsi delle difficoltà, come avverrebbe certamente ora che il numero dei corpi semplici è cresciuto; non vi pare che da voi stessi ricorrereste all'espediente più semplice di abbandonare la forma dei simboli di Dalton e scegliere invece le prime lettere dei nomi di ciascun elemento? Ebbene, non altro fece chi introdusse i simboli oggi generalmente adoperati: non voglio perdermi a discutere se l'idea fosse prima venuta a Thomson o a Berzelius : quest'ultimo certamente ne divulgo l'uso e fu l'autore di quei punti coi quali indicò gli atomi di ossigeno, specialmente per comodità di esprimere le composizioni dei minerali.

Il Wollaston chiamò i suoi pesi atomici equivalenti. Questa espressione veniva suggerita dai pesi degli atomi composti dei sali neutri che veramente si equivalevano l'un l'altro nelle varie reazioni, essendo allora considerati tutti gli acidi come monobasici, e anche dallo scopo tutto pratico della sua memoria di trovare le quantità di sali equivalenti ad una data quantità di carbonato di calce. I pesi atomici dei corpi semplici, delle basi e degli acidi contenuti nella sua tavola non servirono a lui che come mezzo di calcolare i pesi atomici equivalenti dei sali.

Ma per quanto lo scopo di Wollaston fosse stato ristretto e pratico, fu la teoria di Dalton, qual fu introdotta da Thomson, quella che gli suggerì i metodi di comparare e riordinare le cifre e lo guidò costantemente nei suoi calcoli. Egli stesso l'ebbe a dire colle seguenti parole:

Come io avea qualche volta composto per mio uso particolare
una serie di atomi supposti, così avea preso l'ossigeno come la
base decimale della mia scala per facilitare il calcolo delle numerose combinazioni che fa cogli altri corpi. >

Non si tradirebbe dunque il pensiero di Wollaston chiamando quelli ch'egli disse *equivalenti*, *pesi atomici supposti*, che allora meglio convenivano ad interpetrare e riassumere la composizione e le reazioni dei corpi colla scorta della teoria dualistica addizionale sulla costituzione dei sali.

Il Wollaston era stato sulle prime difensore delle fondamenta della teoria atomica, portando argomenti fisici per dimostrare un limite nella effettiva divisione della materia; egli aveva cercato di convincere il Davy dell'importanza e della utilità della nuova ipotesi di Dalton; nè può dirsi ch' egli abbia mai mutato di avviso; ma spirito severo non potè non apprezzare le difficoltà che il Berthollet ed il Davy faceano non tanto sull'esistenza degli atomi elementari dotati di pesi diversi, i quali avvicinati e riuniti in gruppi fanno gli atomi dei composti, quanto sulla supposizione colla quale il Dalton ne determinava il numero esistente nell'atomo di un composto; e perciò non essendo obbligato, per lo scopo speciale di questa memoria, a trattare la quistione teoretica egli volle scansarla covrendo colla parola di equivalenti i pesi atomici supposti, ch'egli avea determinato per suo uso particolare. Voglio inserire quì alcunc parole della sua memoria che dimostrano guanto ho or ora detto. Egli dopo di aver parlato della legge di Wenzel e Richter ed esposto l'ipotesi di Dalton e la legge delle proporzioni multiple, nelle combinazioni di primo e secondo ordine, si esprime così:

Secondo la teoria di Dalton la quale spiega benissimo tutti questi fatti, l'unione chimica nel caso di neutralizzazione ha luogo
tra gli atomi semplici delle sostanze combinate, e nel caso che
vi ha eccesso di uno degli elementi, allora due o più atomi di
questa specie sono uniti solamente ad uno dell'altra.

Seguendo questa idea, quando noi stimiamo i pesi relativi degli equivalenti, Dalton concepisce che noi stimiamo i pesi aggregati di un numero dato di atomi e per conseguenza le proporzioni che gli ultimi atomi sieguono l'uno rapporto all'altro. Ma
siccome è impossibile in certi casi, ove non si conoscono che due
combinazioni degli stessi principj, di scoprirc guale dei due deve

• essere riguardato consistente di un pajo d'atomi semplici; e sic-• come incltre la decisione di tali quistioni è puramente teoretica • e non è punto necessaria alla formazione di una tavola desti-• nata a usi pratici; così io non ho cercato ad esprimere un nu-• mero per la teoria atomica, ma mi sono sforzato di prendere • per guida le convenienze pratiche ed ho considerato la dottrina • dei multipli semplici, sulla quale quella degli atomi è fondata • semplicemente come un potente ajuto per determinare colla sem-• plice divisione la somma di quelle quantità che possono collegarsi • alle eccezioni definite dalla legge originaria di Richter. • (Annales de Chimie, t. 90, p. 146 e 147).

Dopo, ciò siegue quel passo sopra inserito nel quale narra che in fondo questa tavola degli equivalenti non era che quella *dei pesi atomici supposti* ch'egli aveva fatto per agevolare il calcolo delle combinazioni.

L'espressione equivalenti, limitata ai pesi atomici dei sali neutri in quella sfera di reazioni che allor si consideravano, era conveniente, ma non l'era certamente pei pesi atomici degli elementi che lo stesso Wollaston introdusse nella sua tavola, come mezzo di calcolare quelli dei sali. Divenne poi sconvenientissima quando si diede al solfato ferrico la formola  $Fe_2O_3$ ,  $3SO_3$  mentre che al solfato ferroso si conservò la formola Fe O,  $SO_3$ ; la sconvenienza crebbe quando s'introdussero le formole degli acidi polibasici e quelle della chimica organica fondate spessissimo su considerazioni teoretiche.

Ebbero dunque ragione i chimici inglesi ed il Gmelin quando seguendo pur le orme di Dalton, Thomson e Wollaston, tornarono alla espressione di pesi atomici.

Dissi già come il Berzelius, appena compita quella prima serie di ricerche sperimentali che ho cennato, si era posto dal canto suo a continuare l'opera del Thomson. Accettando i principj fondamentali della teoria di Dalton, egli la venne applicando con norme sue proprie ai composti della chimica inorganica ed organica, attribuendo ad essi un certo numero di atomi elementari e calcolando così per mezzo dei dati delle analisi i pesi di tali atomi e di quelli dei composti.

Dal 1803, anno in cui pubblicò nel giornale di Thomson il Saggio sulla causa delle proporzioni chimiche e sopra alcune circostanze a ciò relative, sino a quasi gli ultimi anni della sua vita egli prese sempre parte alla discussione ed alla applicazione della teoria atomica; ora fornendo nuovi dati sperimentali; ora riverificando e corregendo con metodi senipre più precisi le antiche esperienze proprie o quelle nuove degli altri; ora discutendo le idee e gli argomenti addotti in difesa dell'uno o l'altro numero di atomi, degli uni o gli altri pesi atomici attribuiti ai varj composti; ora difendendo con calore le cose da lui ammesse, ora modificando o mutandole radicalmente, pronto sempre a piegarsi ai progressi della scienza, fuorchè in ciò che non si conciliava col sistema addizionale dualistico elettro-chimico, che gli fu guida costante.

Io non lo seguirò passo a passo in questo lungo e faticoso cammino; mi propongo ora soltanto delineare a grandi tratti della storia del movimento delle'sue idee quelle sole parti che chiariscono le ragioni ed il valore della costituzione atomica da lui attribuita alle principali classi dei composti inorganici e perciò dei pesi atomici calcolati pei corpi semplici e composti, cioè dei sistemi di formule da lui adottati nei varj periodi della sua vita scientifica. Coglierò l'occasione di comparare questi sistemi di formule con quelli esprimenti il modo di applicazione della teoria atomica usato dai seguaci di Dalton. Thomson e Wollaston.

Per brevità del discorso rappresenterò spesso gli atomi dei corpi semplici coi simboli, intendendo che si abbiano ad attribuire ad essi i valori numerici corrispondenti all'uno o all'altro sistema di formule con cui si esprimono il numero di atomi elementari negli atomi dei composti.

Berzelius coerentemente al suo sistema addizionale dualistico elettro-chimico (1) avendo ammesso che le combinazioni si fanno trai

Dopo aver detto che coi principi meccanici si potrebbe supporre un edificio di molti atomi formanti unico atomo composto - come si fabbrica una casa senza aver - riguardo ad altra cosa che all'esattezza della costruzione matematica, soggiunge, - ma in nessun luogo come qui si manifesta l'inesattezza di queste vedute a metà, - perché ne risulterebbe una serie infinita di combinazioni in un numero quasi incal-- colabile di proporzioni. L'esperienza attesta che ciò non ha luogo; ed un colpo d'oc-- chio più esteso ci conduce a tener nel debuto conto le forze sulle quali si fondano - le combinazioni. Noi sappiamo che gli elementi della natura inorganica tendono a - combinarsi in ragione della loro opposizione elettro-chimica, ed avvenendo per tale - sola cagione tutte le combinazioni ne siegue che non possono mai combinarsi che due - corpi l'uno coll'altro, non potendo esistere una terza forza cooperante. Il solfo com-- binasi coll' ossigeno, il sodio pure; ciascuna di queste sostanze, dopo la combina-- zione, deve riguardarsi come formante unico corpo, cioè acido solforico o soda: le - due possono ora essere combinate, ma non come tre, cioè come solfo sodio ed os-- sigeno, ma sulamente come due, cioè come acido solforico e soda; e dopo che la

<sup>(1)</sup> Voglio ancora una volta con un brano tratto dal Nouveau Système de Minéralogie di Berzelius (Paris 1819, p. 143) metter meglio in rilievo come egli pose sempre il dualismo qual base dimostrata del suo sistema chimico.

corpi composti come trai semplici, cioè che in un composto di secondo o terzo ordine i componenti immediati, composti di primo o secondo ordine, sono contenuti in uno stato simile a quello in cui gli elementi sono nei composti binarj di primo ordine; non potea chiamare con nome diverso le particelle dei corpi semplici e quelle dei corpi composti, che supponea juxtaporsi intatte nelle successive combinazioni, e però denominò atomi le une e le altre; se usò qualche volta la parola molecola, diede ad essa lo stesso preciso significato che ad atomo.

Avendo considerato l'ossigeno come la misura universale nella dottrina delle proporzioni chimiche (1), prese, come fece anche il Wollaston, il peso atomico di esso come la misura comune dei pesi atomici dei corpi semplici e dei composti, esprimendolo col numero 100 = 0.

Ciò che egli disse copacità di saturazione di un acido cioè il quoziente n dell'ossigeno dell'acido per quello delle basi nei sali neutri, rivelò a lui direttamente il numero n di atomi di ossigeno contenuti nell'atomo dell'acido. Sommando il peso degli atomi di ossigeno (On = n > 100) con la quantità ti radicale combinata a questo peso di ossigeno, ottenne il peso dell'atomo composto dell'acido. La quantità di radicale contenuta nell'atomo dell'acido considerò or come il peso di un sol atomo, or come quello di due.

Come rilevasi facilmente, il numero di atomi di ossigeno ed i pesi degli atomi composti degli acidi, riferiti all'atomo dell'ossigeno, sono eguali nel sistema di Berzelius ed in quello di Wollaston; non varia che l'interpretazione che si dà alla quantità di radicale (elemento elettropositivo) contenuta nell'atomo composto dell'acido: dai seguaci di Dalton era sempre considerata come unico atomo elementare, da Berzelius fu spesso considerata come la somma di due, e perciò il peso dell'atomo di molti metalloidi fu per lui la metà di quello ammesso dai primi. Dirò più tardi le ragioni di questa opinione. Nella lista degli acidi Berzelius annoverò l'acqua nell'atomo composto della quale ammise perciò un sol atomo di ossigeno, essendo

combinazione ha avuto luogo, cioé dopo che sono spariti gli stati elettrici opposti, essi
 non formano di nuovo che un sol corpo. Questo alla sua volta può combinarsi coll'acqua, formando il solfato di soda cristallizzato, non come i tre, acido solforico,
 soda ed acqua, ma solamente come due, cioè solfato di soda ed acqua. Parimenti il
 solfato di potassa combinasi col solfato di allumina per l'opposizione del primo,
 come elettro positivo, all'altro, come elettro negativo. Il composto unico che risulta

<sup>•</sup> può alla sua volta combinarsi coll'acqua. • (1) Nouv. Syst. de Min. Paris, 1809, p. 99.

4 il quoziente dell'ossigeno dell'acqua funzionante da acido per l'ossigeno delle basi negli idrati; il peso dell'idrógeno combinato a questo atomo di ossigeno considerò come la somma di due atomi, mentre che fu riguardato come unico atomo dai seguaci di Dalton. Colle idee di questi ultimi dunque l'acqua dovea aver per formula HO = 102, 50 essendo O = 100 ed H = 12, 50; Berzelius invece diede la formula  $H_2O$  il cui peso è anche eguale a 112, 50, essendo O = 100; soltanto il valore di H divenne = 6, 25 (1).

Dalla composizione degli alluminati, nei quali l'ossigeno dell'allumina è 3 volte quello delle basi, dedusse, applicando la medesima regola, che l'allumina non ostante che sia l'unico ossido di alluminio, conteneva 3 atomi di ossigeno; per il metallo, non avendo argomenti in contrario, suppose fosse un sol atomo, e perciò sino al 1825 diede all'allumina la formula AlO<sub>3</sub> simile a quella SO<sub>3</sub> dell'acido solforico.

Cotesta regola per dedurre il numero di atomi di ossigeno ed il peso atomico degli acidi, a cui fu sempre fedele e che egli sempre predilesse come preziosa applicazione della legge da lui scoverta sul rapporto tra l'ossigeno degli acidi e delle basi, fu la pietra angolare dell'edificio delle sue formule e la guida costante che mantenne l'unità di direzione nello svolgimento successivo e nelle variazioni delle sue idee. Parrebbe a prima vista che siffatta regola contenesse implicite le due idee ammesse da Thomson e dagli altri seguaci di Dalton che nelle vere basi fosse un sol atomo di ossigeno e nei sali neutri un atomo di base ed uno di acido.

Questa forse sarebbe stata anche l'interpretazione che Berzelius avrebbe data alla sua legge del rapporto multiplo tra l'ossigeno degli acidi e quello delle basi, se ciascun metallo avesse fatto una sola base. Ma avendo osservato le due basi fatte dal ferro, ed essendo impossibile di ammettere in tutte e due un solo atomo di ossigeno, avendo inoltre dovuto ammettere nell'allumina 3 atomi di ossigeno, ed avendo osservato che nel solfato neutro di questa base, come nel solfato neutro di ossido di ferro al minimum ed in quello di ossido di ferro al maximum, era sempre l'ossigeno dell'acido solforico 3 volte quello della base, egli si formò il concetto che ogni atomo di ossigeno di un ossido basico attirava un atomo

(1) Non si cerchi l'esattezza storica in queste cifre, sopratutto nelle decimali che variarono nelle varie opere del Berzelius, come si vennero perfezionando le analisi. Del resto non importa per il nostro argomento se H sia = 6, 25 o invece = 6, 64, come trovasi in una delle tavole di Berzelius.

di acido per fare il sale neutro; e perciò la regola di dedurre il numero di atomi di ossigeno contenuti nell'atomo composto di un acido dal quoziente dell'ossigeno trovato in esso per quello delle basi, restò sempre per lui costante ed applicabile, qualunque fosse poi stato il numero di atomi di ossigeno ammesso nelle basi, ed anche nel caso che tal numero si ignorasse.

Per questa ragione le formule usate da Berzelius per rappresentare i numeri di atomi elemontari esistenti negli atomi composti degli acidi rimasero costanti ed indipendenti dalle variazioni che le formule delle basi subirono nei diversi periodi della sua vita scientifica. (continua)

## Azione dei due cloruri di cianogeno, civè del gassoso e del solido, sull'alcool benzoico.

## S, CANNIZZABO

Per uno scopo simile a quello che si proposero i signori A. W. Hofmann ed Otto Olshausen nel loro lavoro sugli isomeri degli eteri çianurici (1), io avea da più tempo incominciato a studiare l'azione del cloruro di cianogeno solido  $C_3 Az_3 Ch_3$  sull'alcool benzoico, proponendomi di compararla a quella che sul medesimo alcool ha il cloruro di cianogeno gassoso CAz Ch. Mi lusingava così trasformare i due cloruri nei due corrispondenti derivati ossibenzilici, cioè nel cianato e nel cianurato.

Devo qui spiegare perchè a tal fine non impiegai l'alcool benzoico sodato  $C_7H_7ONa$ .

La ragione fu che io incontrai difficoltà che non ho ancora superato per ottenere quest'ultimo composto abbastauza puro e disciolto in un liquido sul quale i cloruri di cianogeno non hanno azione. Se si fa agire sull'alcool benzoico il sodio alla temperatura ordinaria se ne scioglie soltanto una piccola quantità; se si riscalda formasi toluene ed inoltre il composto  $C_7H_7NaO$  rimane mischiato ad una considerevole quantità di benzoato potassico—Dall'altro lato avendo sottoposto all'azione dei cloruri di cianogeno il composto sodato sciolto in un eccesso di alcool benzoico, non mi riesci di separare altri prodotti che quelli che ottengonsi col solo ultimo—Per-

(1) Berichte der deutschen Chem. Ges 1870 N. 6, p. 269.

ciò prima di rinnovare i tentativi per ottenere puro il composto sodico, mi decisi a studiare l'azione dei due cloruri di cianogeno sul solo alcool benzoico ed ottenni per risultato che essi agiscono d'un modo simile, dando l'uno e l'altro gli stessi prodotti princi-

pali cioè il cloruro  $C_7H_7Ch$  e il carbammato benzilico CO  $\begin{cases} AzH_2 \\ OC_7H_7 \end{cases}$ 

Per il cloruro di cianogeno gassoso feci l'esperienza nel modo seguente:

In tubi strozzati, immersi in un miscuglio di neve e sale, versai il cloruro liquefatto per raffreddamento; e lo feci solidificare: così lo pesai rapidamente.—Rimesso il tubo nel miscuglio refrigerante, vi versai la corrispondente quantità di alcool benzoico nel rapporto di  $2C_7H_8O$  a CAzCh. Chiusi i tubi fondendoli nella parte strozzata e li lasciai alla temperatura dell'ambiente: dopo una o due ore il contenuto si scaldava spontaneamente e coloravasi in giallognolo, raffreddandosi poi si rapprendeva in massa cristallina, ed alla parte inferiore compariva una piccola quantità di materia bianca amorfa.

Si aprivano i tubi raffreddandoli prima e prendendo altre precauzioni per evitare la perdita della materia, che qualche volta veniva projettata dall'eccesso della tensione interna.

Si fondeva poi il contenuto dei tubi con un leggero riscaldamento, si versava in un pallone e si sottometteva alla distillazione sotto debole pressione (di  $10^{mm}$ · circa), scaldando nel bagno maria ed alla fine nel bagno di acqua salata. Così distillava e si raccoglieva il cloruro benzilico C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Ch: ciò che restava nel pallone, e che col raffreddamento si rapprendeva in massa, conteneva il carbammato benzilico.

Si estraeva quest'ultimo sciogliendolo nell'etere, filtrando la soluzione e concentrandola collo svaporamento sinchè cristallizzava in gran parte; ponendo i cristalli sul filtro, lavandoli con poco etere, e tornando a cristallizzarli nell'etere sinchè vi si scioglievano interamente senza lasciare residuo.

Il carbammato così ottenuto fu anche sciolto nell'acqua bollente; col raffreddamento della soluzione cristallizzò in belle lamine, che furono spremute tra carte e seccate sotto una campana a fianco all'acido solforico.

Oltre il carbammato benzilico, il residuo del pallone conteneva poca materia insolubile nell'etere, la quale pareva quella stessa che si era deposta al fondo dei tubi, ed era un miscuglio di cloruro di ammonio e di una sostanza organica insolubile nell'acqua, nell'alcool e nell'etere e alquanto solubile nel solfuro di carbonio e nella benzina. Non ho potuto però averne abbastanza per esaminarla, nè ho trovato le condizioni favorevoli per accrescerne la produzione.

Se si impiega una quantità di cloruro di cianogeno maggiore di quella richiesta dal rapporto CAzCh:  $2C_7H_8O$ , si forma sempre carbammato e cloruro benzilico ed un pochino della materia insolubile; dell'eccesso di cloruro cianico gassoso una parte resta inalterata ed una parte mutasi in cloruro di cianogeno solido; evvi inoltre spesso un pò di acido cloridrico.

L'azione principale e finale del cloruro di cianogeno gassoso sull'alcool benzoico è dunque espressa dall'equazione:

$$2C_7H_8O + CAzCh = CO \left\{ \begin{array}{c} AzH_8 \\ OC_7H_7 \end{array} + C_7H_7Ch. \right.$$

Simile pare l'azione del solido ossia triplo cloruro di cianogeno  $C_3Az_3Ch_3$  alla ordinaria temperatura.

Ho posto in un mortajo cloruro di cianogeno solido ben polverizzato e vi ho versato goccia a goccia l'alcool benzoico nel raprorto di  $C_3Az_3Ch_3$ : 6  $C_7H_8O$ , agitando sempre col pestello. — Incominciò subito la reazione con riscaldamento; prima d'essere stato aggiunto tutto l'alcool benzoico fuvvi sviluppo di un pò di acido cloridrico che poi cessò—Terminata la reazione, si pose il mortajo col pestello in una stufa a vapore e poco dopo si versò in un pallone tutta la parte liquida, spremendo col pestello il residuo solido.

La parte liquida nel pallone si sottopose allo stesso trattamento del prodotto dell'azione del cloruro gassoso; sì ottenne così il cloruro benzilico ed il carbammato CO  $\begin{cases} AzH_2\\OC_7H_7 \end{cases}$ 

La parte solida rimasta nel mortajo si trattò con etere che sciolse un'altra porzione di carbammato; ciò che restò insolubile nell'etere conteneva un pò di cloruro ammonico ed una sostanza bianca poco solubile nell'acqua bollente da cui per raffreddamento cristallizzò sotto forma di fiocchi gelatinosi—la quale ha una apparenza molto simile a quella che Habich ottenne nella preparazione dell'acido cianurico col riscaldamento dell'urea.

Avendo visto al primo contatto del tricloruro di cianogeno coll'alcool benzoico svilupparsi acido cloridico, io supposi che la prima reazione sia la seguente:

$$C_3Az_3Ch_3 + 3C_7H_8O = C_3Az_3(OC_7H_7)_3 + 3HCh$$

e che immediatamente siegua l'altra:

.36

$$3HCh + 3C_7H_8O = 3C_7H_7Ch + 3H_2O;$$

e che dopo essersi formata dell'acqua, il cianurato benzilico nascente convertasi in carbammato secondo l'equazione:

$$C_{3}Az_{3}(OC_{7}H_{7})_{3}$$
+3H<sub>2</sub>O=3CO  $\begin{cases} AzH_{2} \\ OC_{7}H_{7} \end{cases}$ 

Sospettai anche che la materia insolubile nell'etere fosse un poco di  $C_3Az_3(OC_7H_7)_3$  formatosi sulle prime quando l'acido cloridrico sfuggiva, e tentai di accrescere la produzione di questa sostanza diminuendo la quantità di alcool benzoico; ma la reazione si fece sempre tra  $6C_7H_8O$  e  $C_3Az_3Ch_3$ , rimanendo inalterato l'eccesso di cloruro di cianogeno solido.

Il carbammato benzilico, sia ottenuto dal cloruro di cianogeno gassoso sia da quello solido, ha le medesime proprietà.

È una sostanza cristallizzata in belle lamine trasparenti senza colore; fonde a 86°. Mediocremente solubile nell'acqua calda da cui cristallizza per raffreddamento, abbastanza solubile nell'etere, solubilissima nell'alcool.

Scaldata per mezzo di un bagno ad olio tra 200° e 230° in un apparecchio a distillazione, se ne sublima una piccolissima parte inalterata, la più gran parte si scompone in alcool benzoico che si raccoglie nel recipiente ed in acido cianurico che si separa poco a poco dalla massa fusa e rimane nella storta.

Questa reazione è rappresentata dalla equazione:

 $3 \text{ CO} \left\{ \begin{array}{l} \text{AzH}_{3} \\ \text{OC}_{7}\text{H}_{7} \\ \text{carbammato benzilico} \end{array} \right\} = 3 \text{C}_{7}\text{H}_{3}\text{O} + \text{C}_{3}\text{Az}_{3}\text{O}_{3}\text{H}_{3}$ 

Il carbammato benzilico scaldato con una soluzione di idrato baritico dà carbonato baritico, ammoniaca ed alcool benzoico.

Avendo pesato il carbonato baritico prodotto, e determinato allo stato di cloro-platinato il peso di ammoniaca sviluppata da un dato peso di sostanza, ho trovato che le quantità corrispondevano abbastanza all'equazione:

$$\operatorname{CO}\left\{\begin{array}{l} \operatorname{AzH}_{2}\\ \operatorname{OC}_{7}\operatorname{H}_{7} \end{array}+\operatorname{BaH}_{2}\operatorname{O}_{2} \end{array}\right\} = \operatorname{CO}_{3}\operatorname{Ba} + \operatorname{AzH}_{3} + \operatorname{C}_{7}\operatorname{H}_{8}\operatorname{O}_{7},$$
  
carbonato ammoniaca alcool  
baritico baritico

L'analisi elementare ha dato i seguenti risultati:

	Sostanza bruciata	CO,	H <sub>2</sub> O
		prodotto	prodotta
I.	Ozr,339	0gr,798	08r,1845
II.	Ogr,438	1gr,0285	Ogr <b>,244</b>
III.	Ogr, 515	1gr,192	<b>Ogr,286</b>
IV.	0gr,268	Ogr,634	Ogr,116

Deducendone la composizione centesimale e comparandola con quella calcolata si ha:

Carbonio	64,188	64,041	63,864	63,432	C9-	-63,58
Idrogeno	6,047	6,415	6,155	7,000	H,	5,96
Azoto					Az	9,27
Ossigeno					0,	21,19
						100,00

Avendo fatto agire l'alcool benzoico e il cloruro di cianogeno solido a temperatura elevata, ottenni, oltre il cloruro di benzile e cloruro di ammonio, due nuove sostanze cristallizzate ed appena tracce di carbammato benzilico.

Posi in un pallone connesso con un refrigerante a ricadere 23 grammi di cloruro di cianogeno solido e 40 di alcool benzoico, cioè nel rapporto di  $C_3Az_3Ch_3$  a  $3C_7H_8O$ ; scaldai per mezzo di un bagno ad olio a circa 180° per alcune ore. Si svilupparono gas (miscuglio di CO<sub>2</sub> e CO in proporzioni variabili secondo le fasi della reazione). Spinsi sulla fine il riscaldamento a 200°.

Restò nel pallone una massa vischiosa bruna.—Estrassi coll'etere tutto ciò che era solubile in questo liquido; ciò che non si sciolse contenea cloruro ammonico e piccole quantità di materie organiche amorfe, le quali non si prestarono ad essere studiate.

Svaporato l'etere, dalla soluzione eterea rimase un olio; si sottopose alla distillazione in una corrente di vapor d'acqua che portò via il cloruro di benzile; dal residuo per mezzo di ripetute e frazionate cristallizzazioni nell'alcool e nell'etere ottenni le due sostanze cristallizzate l'una in aghi sottili e flessibili bianchissimi, l'altra in duri prismi un po' giallognoli; la prima fonde verso 153°, la seconda verso 143°. Ho bruciato Ogr, 106, sola quantità che ho potuto avere pura, della prima sostanza ed ho avuto Ogr, 2805 di  $CO_2$  e Ogr, 066 di acqua, cioè 72, 18 di carbonio e 6, 88 di idrogeno per 100. — Il cianato o cianurato benzilico dovrebbe contenere 72, 18 di carbonio, 5, 26 d'idrogeno.—Però sopra una sola combustione di così piccola qualità io non oso fondare neppure una congettura.

Della seconda sostanza cioè di quella cristallizzata in prismi duri, fusibile a 143°, ho fatto le seguenti analisi:

	Sostanza	CO,	H <sub>2</sub> O	Az <sub>2</sub>
I.	0gr, <b>4</b> 09	1gr,1285	Ogr, 2265	
11.	0 <b>&amp;r,3865</b>	Lsr,0595	0gr,2120	
III.	Ogr, <b>3314</b>	Ogr,9152	0gr,1754	_
<b>IV.</b>	03r,4131			42,6 centimetri cubi sotto la pressione di 787mm ed alla tem- peratura di 299

Deducendo da questi dati la composizione centesimale si ha:

				I.	II.	III.	IV.
Carbonio			•	75,23	24,76	75,316	
Idrogeno		•	•	6,15	6,09	5,944	
Azoto .	•	•	•				11, 19

Questa composizione potrebbe essere espressa dalla formula  $C_{45}$   $H_{44}Az_2O$  che richiede Carbonio 75, 5—Idrogeno 5, 7—Azoto 11, 7. Ma, sopratutto in questo caso, l'analisi elementare non basta a determinare la costituzione della sostanza, bisogna studiarne la genesi e le trasformazioni. Mi sono già accorto che per l'azione della potassa dà un'alcoloide liquido nell'apparenza e nell'odore simile alla dibenzilammina. — Mi propongo riprendere lo studio delle due sostanze or ora accennate, specialmente per potere scoprire qual rapporto esse hanno col carbammato benzilico, da cui mi pare devono derivare.

Laboratorio chimico dell'Università di Palermo.

### Azione del nitrato d'urea sull'alcool benzoico.

### G. CAMPISI e Domenico AMATO

Il Prof. Cannizzaro avendo ottenuta dall'azione del cloruro di cianogeno solido sull'alcool benzoico una sostanza che per la sua composizione e le sue proprietà pareva essere il carbammato benzilico(1)CO  $\left\{ \begin{array}{l} AzH_{2}\\ OC_{7}H_{7} \end{array} \right\}$ , ci incaricò di preparare questa ultima sostanza con altri metodi, al fine di compararla a quella da lui preparata. Per adempiere tale incarico noi preferimmo applicare alla preparazione del carbammato benzilico il metodo usato da Haus Bunte (2) per la preparazione del carbammato etilico, cioè l'azione del nitrato d'urea sull'alcool.

Essendoci accorti da alcune esperienze preliminari che a 100° avveniva già una notevole reazione tra il nitrato d'urea e l'alcool benzoico, decidemmo sulle prime di fermare a tale temperatura il riscaldamento delle materie reagenti.

In una operazione impiegammo 100<sup>gr</sup> di nitrato d'urea con 89<sup>gr</sup> di alcool benzoico, cioè nel rapporto dei rispettivi pesi molecolari. Ponemmo le due materie in un pallone con lungo tubo di sviluppo che pescava in un bagno a mercurio, e scaldammo a bagno maria sinchè cessò sensibilmente lo sviluppo di gas. Rimasero nel pallone due strati liquidi, l'inferiore col raffreddammento si prese in massa; si decantò allora subito lo strato superiore che si conservava liquido color di miele, il quale dopo qualche tempo mutossi anche in massa cristallina imbevuta di materia oleosa. Questa massa cristallina si lavò prima con poco etere che portò via il liquido oleoso; la parte solida rimasta si sciolse in molto etere; rimaneva un piccolo residuo gelatinoso che non abbiamo esaminato.

Svaporando parzialmente l'etere si ottenne una sostanza solida che depurammo ancor meglio sciogliendola nell'alcool bollente e facendola cristallizzare per raffreddamento. È bianca, cristallizzata in

<sup>(1)</sup> Il Prof. Cannizzaro ha dopo ottenuta la stessa sostanza per l'azione del cloruro di cianogeno gassoso sull'alcool henzoico.

<sup>(2) (</sup>Annalen der Chem. und Phar. LXXV, p. 181).

aghetti, fonde tra 164° e 165°, 5; non può distillare senza decomporsi; all'analisi elementare diede i risultati seguenti:

 Sostanza
 CO<sub>2</sub>
 H<sub>2</sub>O

 Ogr,3385
 Ogr,935
 Ogr,214; cioè

 per 100 di sostanza carbonico 75.33. Idrogeno 7,02.

Trattata questa sostanza con soluzione concentratissima di potassa in un'apparecchio a distillazione diede benzilammina che fu riconosciuta dai suoi caratteri e dalla analisi del cloroplatinato.

I caratteri e la composizione elementare di questa sostanza non lasciano alcun dubbio che essa è la dibenzilurea ottenuta dal Prof. Cannizzaro (1) per l'azione del cloruro di benzile sul cianato potassico.

Ci accorgemmo inoltre che nella reazione del nitrato d'urea sull'alcool benzoico si produceva anche aldeide benzoica; di fatto in altre operazioni terminato il riscaldamento a bagno maria delle due materie, si sottopose il prodotto nello stesso pallone alla distillazione nel vuoto, e dal liquido distillato si estrasse una sensibile quantità di aldeide benzoica per mezzo del bisolfito sodico col metodo ben conosciuto del Bertagnini.

Avendo ottenuto dalle esperienze indicate un risultato diverso da quello che ci eravamo proposto, variammo le proporzioni del nitrato d'urea e dell'alcool benzoico e le condizioni in cui reagivano.

Avendo impiegato per una molecola di nitrato d'urea cinque di alcool benzoico, scaldando al solito nel bagno maria sinchè cessava sensibilmente lo sviluppo gassoso, distillando il prodotto nel vuoto ed estraendo dai residuo ciò che era solubile nell'etere, si ottenne nella soluzione eterea la medesima dibenzilurea, e nel liquido distillato coll'eccesso d'alcool benzoico eravi benzaldeide.

Avendo poi adoperato le medesime quantità delle due materie reagenti, ma avendo scaldato il pallone in cui erano contenute non più a 100°, ma tra 130° e 140° in un bagno ad olio, sinchè cessò lo sviluppo gassoso, avendo distillato al solito nel vuoto il prodotto della reazione, ed avendo estratto il residuo coll'etere freddo, non si ottenne più dalla soluzione eterea la dibenzilurea, ma carbammato benzilico.

Difatto concentrando collo svaporamento la soluzione eterea, cristallizza una sostanza che lavata con poco etere e ricristallizzata

(1) Giornale di Scienze Naturali ed Economiche vol. I.-Palerme 1865.

più volte prima nell'etcre e poi nell'acqua bollente offre tutti i caratteri del carbammato benzilico ottenuto dall'azione dei cloruri di cianogeno sull'alcool benzoico—; cristallizza colla medesima apparenza per il raffreddamento della soluzione acquosa bollente, fonde  $a + 86^{\circ}$ , e scaldata per qualche tempo verso 230° lascia acido cianurico...

Il residuo, da cui è stato estratto coll'etere freddo il carbammato, conteneva un'altra sostanza che si sciolse nell'alcool concentratissimo, e poi in molto etere bollente, da cui cristallizzò con buona apparenza, fonde tra 151° e 152°,5.

Noi non ne abbiamo ottenuta abbastanza per farne uno studio completo.

Dalle esperienze esposte risulta dunque che per avere carbammato benzilico dall'azione del nitrato d'urea sull'alcool benzoico bisogna riscaldare queste materie tra 120° e 140°; al di sotto di 120° si ottiene invece dibenzilurea. L'azione però del nitrato d'urea sull'alcool benzoico non è metodo da consigliarsi nè per preparare carbammato benzilico nè dibenzilurea dando poco quantità dell'uno e l'altro prodotto in rapporto al benzalcool *adoperato*.

Laboratorio di chimica dell'Università di Palermo.

## Sulla monobenzilurea

#### S. CANNIZZABO

Nella mia memoria sugli alcaloidi derivati dall'alcool benzilico (1865) dissi come scaldando cloruro benzilico alcool e cianato potassico per molto tempo in apparecchio a ricadere, poi distillando l'alcool, e trattando il residuo con acqua bollente si separava una materia oleosa che col raffreddamento si prendeva in massa cristallina, la quale conteneva la dibenzilurea che depurai e descrissi. Nella soluzione acquosa si contiene il cloruro potassico formatosi nella reazione, il carbonato proveniente della scomposizione del cianato e la monobenzilurea

# $\operatorname{CO} \left\{ \begin{array}{c} \mathbf{A}_{\mathbf{Z}}\mathbf{H}_{\mathbf{2}} \\ \mathbf{A}_{\mathbf{Z}}\mathbf{H}\mathbf{C}_{\mathbf{7}}\mathbf{H}_{\mathbf{7}} \end{array} \right.$

Per separare quest'ultima sostanza si svapora a secchezza al bagno maria la soluzione acquosa, ed il residuo si tratta con molto 6 etere; distillando l'etere si ottiene la monobenzilurea che si depura cristallizzandola sia nell'acqua, sia nell'alcool.

Si ottiene'così in lunghi aghi bianchi; mediocremente solubile nell'acqua e nell'alcool, più a caldo che a freddo, abbastanza solubile nell'etere; fonde tra 147 e 147  $\frac{1}{2}$ , ma incomincia ad alterarsi sviluppando ammoniaca, e però dopo fusa una volta il punto di fusione si trova più basso.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Sostanza	CO2	H <sub>2</sub> O	Azoto
I. Ogr,3612	0gr,849	0 <b>s</b> r, <b>22</b> 6	
II. 08r,3245	—	—	48,cc. 228 ridotti
	—		a O <sup>o</sup> e 760mm.

Deducendo da questi dati la composizione centesimale e comparandola con quella calcolata colla formula  $C_8H_{40}Az_2O$  si ha:

	I.	II.		Calcolo
Carbonio	64, 10		C <sub>8</sub>	64, 00
Idrogeno	6, 95	—	H	6, 66
Azoto	_	18, 6	Az <sub>2</sub>	18, 66
		_	0	10, 68
				100, 00

La monobenzilurea scaldata a circa 200° va lentamente sviluppando ammoniaca, e si sublima una materia bianca la quale lavata con acqua bollente e cristallizzata nell'alcool diede belli aghi bianchi, che aveano la composizione elementare, il punto di fusione 166-167 e l'apparenza della dibenzilurea.

Sì la dibenzilurea che la monobenzilurea si ottengono assai facilmente scaldando urea, cloruro di benzile ed alcool in apparecchi a ricadere; distillando poi l'alcool, e trattando il residuo coll'acqua; nella parte oleosa insolubile trovasi la dibenzilurea, nella soluzione acquosa monobenzilurea che si estrae e depura con metodo simile a quello sopra indicato.

## Sull' Idrosincite di Auronso

#### Nota del Professore ALFONSO COSSA

I depositi di calamina che trovansi associati alla galena nella miniera detta l'Argentiera, situata nel comune di Auronzo nell'estremo lembo settentrionale del Cadore, sono frequentemente ricoperti di una materia terrosa bianca amorfa, che non venne finora analizzata, ed anzi è costantemente rigettata come materiale inutile dai minatori che sono incaricati dell'estrazione e della scernita del minerale di zinco destinati ad alimentare le storte del forno di Auronzo.

Un primo saggio qualitativo mostrò che questa materia terrosa era costituita da puro carbonato idrato di zinco, specie mineralogica che venne per la prima volta stabilita da Smithson nel 1803 col nome di Idrozincite e che è indicata eziandio coi nomi di Fiori di zinco (Zinkblüthe-Rammelsberg) e di Zinkonise (Beudant).

Da due analisi quantitative istituite sopra saggi privi affatto di materie eterogenee, ebbi risultanze sufficientemente concordi, per cui è da ritenersi che la composizione della idrozincite di Auronzo è quella indicata dalle cifre seguenti:

	•	Ussigeno
Acido carbonico	14,546	10,588
Ossido di zinco	73,210	14,455
Acqua	11,832	10,516
`	99,588	

Per questa composizionea cui corrisponde la formola  $3 \text{ CO}_2 + 4 \text{ ZnO} + 3 \text{ H}_2\text{O}$ ; l'idrozincite di Auronzo varia pochissimo dalle idrozinciti finora esaminate, nelle quali i singoli costituenti oscillano tra i limiti seguenti (1):

Acido carbonico	da	12,	10	a	15,	00
Ossido di zinco	3	71,	40	>	75,	24
Acqua		11,	17	2	15,	10

(1) Le idrozinciziti finora analizzate sono in piccolissimo numero ed appartengono alle località seguenti :

Bleibery (Smithson, Karsten)

È cosa importante per la storia così della formazione come della decomposizione dei minerali di conoscere l'intensità dell'azione solvente su di essi esercitata dall'acqua satura di anidride carbonica.

Secondo Lassaigne (1) a parità di circostanze di temperatura e di pressione il coefficiente di solubilità del carbonato zincico nell'acqua satura di gaz anidride carbonica è eguale a quello del carbonato calcico. Però non trovo indicato nella memoria del Lassaigne se il carbonato metallico da lui esperimentato fosse il carbonato di zinco che si ottiene precipitando un sale di zinco con un carbonato alcalino, oppure il carbonato di zinco naturale.

Vittore Monheim (2) trovò che mille parti di acqua satura di anidride carbonica alla temperatura ed alla pressione ordinaria sciolgono da 0,80 a 0,82 parti di carbonato zincico basico precipitato col carbonato sodico, e 0,412 di silicato di zinco. Trovò pure che lo spato zincico cristallizzato è molto meno solubile di quello preparato artificialmente.

Secondo R. Wagner (3) mille parti di acqua satura di anidride carbonica sotto una pressione di quattro a sei atmosfere sciolgono 5,291 parti di carbonato zincico precipitato. Il sale disciolto è carbonato neutro; la soluzione si intorbida alla pressione ordinaria e lascia depositare così per l'evaporazione spontanea come per la temperatura di ebollizione un sale amorfo basico.

Raibel	(Karsten)
Wiesloch	(Riegel)
Santander	(Seterson e Voit)

Il Rivot nel suo trattato di Docimasia ammette per il carbonato idrato naturale di zinco la formola:  $3 CO_{a} + 8 ZnO + 8 H_{a}O$  a cui corrisponde questa composizione centesimale:

Acido carbonico Ossido di zinco	<b>12, 7</b> 9 71, 38
Acqua	45, 83
	100. 00

(1) Journ. de Chimie médical. Juin 1848, pag. 312.

(2) Verhandlunger des naturhist. Voreins der preussischen Rheinlande, 1849.

Digitized by Google

(3) Iveitschrift für Analyt. Chimie vol. VI, pag. 167. Wiesbaden 1867.

La qui unita tabella contiene le risultanze delle esperienze da :

	Quantità di ma- teria disciolta da mille parti in peso d'acqua, satura di anidride carbonica	Temperatura	Pressione
Idrozincite di Auronzo	0.355	+ 18°	758mmi
Carbonato basico di zinco	1		
precipitato a freddo.	0,742	+ 17°	759
Smitsonite di Tarnonowitz,			
in cristalli ben definiti.	0,367	+ 18°	753
Smitsonite di Moresnet per-			'
fettamente cristallizzata	0,435	+ 14°	757
Calamina stalattitiforme. di			
Domus novas (Iglesias).	0,850	+ 15°	749

Il carbonato basico di zinco precipitato lavato perfettamente ed essiccato alla temperatura di 100 gradi, conteneva in cento parti

Acido carbonico	14,18
Ossido zincico	64,89
Acqua	20,15
	99,22

Le Smitsoniti di Tarnowitz e Moresnet erano costituite da carbonato zincico purissimo. La calamina d'Iglesias mi fornì coll'analisi le risultanze seguenti:

Acqua ed acido carbonico	12,20
Acido silicico	23,07
Ossido di zinco	58,64
Ossido ferroso	3,88
Ossido di rame	0,45
Ossido di piombo	tracce
	98.24

La soluzione carbonica di questo minerale oltre a carbonato di zinco conteneva silice, ossido ferroso e tracce di ossido di ramc.

Abbandonando all'evaporazione spontanea la soluzione carbonica dell'idrozincite di Auronzo, ottenni una polvere cristallina che conteneva in cento parti:

Acido carbonico	12,98
Ossido di zinco	71,25
Acqua	15,16
	99, <b>3</b> 9

A questa composizione corrisponde la seguente composizione molecolare  $3 \text{ CO}_2+4 \text{ ZnO}+4 \text{ H}_2\text{O}$ , composizione identica a quella dell' idrozincite di Bleiberg analizzata da Smithson.

# DAL LABORATORIO DI CHIMICA DEL R. MUSEO DI FIRENZE

# XI. Prima sintesi di un alcaloide naturale. Sintesi della contina.

### di UGO SCHIFF

Le ossialdine, che si formano nell'azione dell'ammoniaca sulle aldeidi grasse, danno dei prodotti di decomposizione, le cui proprietà ricordano alcune proprietà della coniina e della chinolina, e sino dalle mie ricerche sulle ossialdine (1), non poteva fare a meno di ammettere che coniina e chinolina (e forse anche la piperidina, e la nicotina) appartengono a questa classe di corpi. Quanto alla composizione della coniina si aveva un punto d'appoggio nel fatto, che questa base dà dell'acido butirrico coll'ossidazione. Dapprima provava di affettuare la sintesi della coniina coll'azione dell'ammoniaca sull'aldeide butirrica condensata. L'aldeide butirrica normale, ottenuta colla distillazione del butirrato col formiato calcico, si trasforma facilmente in prodotti condensati, se essa si riscalda coll'acido cloridrico concentrato in tubo chiuso a 70-90°. Il prodotto

(1) (Annali di Liebig. Suppl. VI, pag. 1).

denso di colore bruno verdastro non mostrava in piccole quantità un punto d'ebollizione fisso ed una parte non distilla senza decomposizione. La parte bollente sotto 250° fu scaldata coll'ammoniaca alcoolica in tubo chiuso a 100° e finalmente per poco tempo a 100— 150°. In questa operazione si formano dei prodotti di maggiore condensazione, i quali nella distillazione secca perdono dell'acqua e dell'ammoniaca. I prodotti della distillazione hanno un odore che ricorda la coniina, ma essi si sciogliono soltantò in parte nell'acido cloridrico e danno dei cloroplatinati resinosi, che non condussero allo scopo prefisso.

In un'altra serie di sperimenti l'aldeide butirrica fu lasciata in contatto dell'ammoniaca alcoolica durante i mesi di luglio ed agosto ad una temperatura media di 25 a 30° e soltanto alla fine si scaldava per un giorno a 100°. Il liquido giallo fu diviso in due parti eguali, delle quali l'una fu soprasaturata coll'acido cloridrico. Con questo s' intendeva impedire l'azione condensatrice dell'ammoniaca durante l'evaporazione e nel tempo stesso si eliminava una parte dell'ammoniaca in forma di cloridrato. Si eliminava poi l'alcool e l'aldeide non trasformata colla distillazione, e questo medesimo distillato serviva per raccogliervi l'alcool, l'ammoniaca e l'aldeide butirrica, dell'altra parte non acidulata del liquido originale.

Il residuo della parte acidulata era una massa di colore giallo bruno, alquanto cristallina forse per la presenza di una certa quantità di sal ammoniaco. Questo residuo fu scaldato colla soda caustica concentrata a bagno maria per eliminare tutta l'ammoniaca, poi si lavò più volte con acqua fredda, si sciolse nell'alcool assoluto, si precipitò l'alcali mediante l'acido carbonico secco, si evaporò a piccolo volume, si sciolse nell'acido cloridrico e si filtrò per levare una piccola quantità di materia resinosa.

La parte non acidulata fu evaporata e riscaldata a bagno maria per iscacciare l'ammoniaca; finalmente si sciolse nell'acido cloridrico evitandone un eccesso. Nel trattamento col percloruro di platino quest'ultima soluzione cloridrica si comportava in un modo affatto identico alla parte prima acidulata. Nell' evaporazione del liquido ammoniacale non si era manifestata ulteriore condensazione ed il trattamento più lungo della prima porzione non sarebbe stato punto necessario. Si mostrava la sola differenza che la parte non acidulata rinchiudeva un poco di butirrato ammoniaco.

Nella precipitazione frazionata col cloruro platinico si ottiene dapprima dei fiocchi cristallini di colore giallo sudicio, che rinchiudono 21,4 al 21,5 per cento di platino. L'analisi elementare conduce alla formola:

2 (C<sup>16</sup>H<sup>29</sup>NO), H<sup>2</sup>PtCl<sup>6</sup>.

La base contenuta in questo cloroplatinato corrisponde ad una condensazione di quattro molecole di aldeide butirrica:

> $C^{46}H^{29}NO = 4 C^{4}H^{8}O + NH^{3} - 3 H^{2}O.$ Tetrabutiraldina.

Nelle condizioni accennate questa base forma la parte principale del prodotto dell'azione dell'ammoniaca sulla butiraldeide. Nè la base, nè il suo cloridrato sono cristallizzati. La base sottoposta alla destillazione perde dell'acqua e si trasforma in composti basici non ossigenati, i quali fino ad ora non sono stati esaminati.

L'acqua madre del cloroplatinato summenzionato fu mescolata con altro cloruro platinico e concentrata a la temperatura di 60— 70°.—Si deposero prima dei prodotti mescolati con 24, 1 e 27 pC. di platino e poi altri cloroplatinati con 27, 9—28, 5—28, 6 fino al 29, 5 pC. di platino.

Essi 'rinchiudono un poco di cloroplatinato ammonico il quale si depone dalla soluzione alcoolica, la quale trattata coll'acqua depone dei fiocchi gialli cristallini. Onde purificarli ulteriormente essi si sciogliono nuovamente nell'alcool, si precipita coll'idrogeno solforato, si evapora il filtrato e si precipita di nuovo col cloruro platinico. Ricristallizzato dall'alcool, il sale si depone ora in forma di una polvere cristallina gialla, la cui analisi elementare conduce alla composizione:

2 (C8H47NO), H2PtCl6.

La base contenutavi nasce per mezzo della condensazione di due molecole di butiraldeide:

$$C^{8}H^{47}NO = 2C^{4}H^{8}O + NH^{3} - H^{2}O.$$
  
Dibutiraldina

Questa base, nelle condizioni descritte. forma una piccola parte soltanto della mescolanza di sostanze basiche.

Il cloroplatinato della Dibutiraldina non si altera a 100°; 'ma riscaldandoselo lentamente a 140—150°, esso imbrunisce, perde dell'acqua, fonde e tramanda un odore viroso di coniina, mentrechè nel tempo stesso si riduce una parte del platino. Se si scalda una



piccola quantità del cloroplatinato in una stortina nel bagno ad olio, allora la trasformazione si osserva molto bene e si vede delle goccie oleose condensarsi nel collo della storta. Però la decomposizione è soltanto parziale.-Il cloroplatinato fu poi decomposto coll'idrogeno solforato, si evaporò e si decompose il cloridrato colla potassa concentrata. La base libera fu mescolata colla rena fine e sottoposta poi alla distillazione secca. Passa dell'acqua, dell'ammoniaca e delle goccie oleose, le quali mostrano l'odore di coniina al sommo grado. Il distillato fu alguanto riscaldato per eliminare l'ammoniaca e poi si trattò coll'acido cloridico per separare la parte basica da un poco di materia resinosa. Nella filtrazione della soluzione cloridrica si potexa osservare che il filtro disseccandosi, assumeva un bel colore violetto. La soluzione cloridrica concentrata fu precipitata col cloruro platinico. Il cloroplatinato ricristallizzato dall'alcool si depone in forma di una polvere cristallina color arancio, la cui analisi conduce alla formola del cloroplatinato di conjina.

# 2 (C8H15N), H2PtCl6.

Nella soluzione alcolica si trovò ancora un altro cloroplatinato, il quale se ne depone coll'evaporazione. Tal cloroplatinato non è cristallino e rinchiude 20,5 pC. di platino; esso contiene senza dubbio una base di condensazione maggiore, formatasi nella decomposizione della dibutiraldina.

Pochi grammi di cloroplatinato di coniina ottenuti in questo modo furono decomposti colla potassa per liberarne la base, la quale poi si estrasse coll'etere. Una altra piccola quantità di coniina si ottenne dalla soluzione alcoolica della butiraldeide non attaccata e ridistillata come fu citato più in alto. In tale soluzione ammoniacale si era formata dopo tre mesi un'altra quantità di dibutiraldina, la quale si trasformava direttamente in coniina. Alla fine poteva disporre di due cent. cub. all'incirca di una coniina contenente ancora dell'acqua ed un poco di alcool, oltre ad una piccola quantità di una materia resinosa. Con questa quantità non si poteva pensare ad ulteriore purificazione o allo studio delle proprietà fisiche; essa si consumava piuttosto per alcune reazioni e per alcuni sperimenti di avvelenamento.

La base preparata artificialmente e di color giallo d'ambra, imbrunisce al contatto dell'aria e diviene poi densa; essa possiede l'odore della coniina al sommo grado e dà dei fumi bianchi se una

bacchetta bagnata di acido cloridrico si porta nella vicinanza. La base è poco solubile nell'acqua: la soluzisne ha un sapore bruciante ma non amaro; essa s'intorbida col riscaldamento debole e si chiarifica nuovamente col raffreddamento; manifesta reazione alcalina sulla carta di laccamuffa.-Coll'ioduro potassico iodurato si forma un precipitato bruno, insolubile nell'eccesso d'ioduro. La soluzione della base nell'acido cloridrico in eccesso si colora in rosso coll'evaporazione ed assume più tardi un colore violetto. In presenza di acido cloridrico concentrato si ottiene una colorazione azzurra verdastra.--Nell'evaporazione lenta della base sotto una campana accanto all'acido solforico concentrato, quest'ultimo si tinge in rosso. La base precipita l'idrato dalla soluzione di solfato ramico e l'ossido da quella del nitrato d'argento.-Col sublimato corrossivo si forma un precipitato caseoso giallastro il quale si riunisce poi ad una massa resinosa. Coll'acqua di cloro si forma un precipitato bianco solubile nell'acido cloridrico.—Una piccola quantità della base messa in una goccia di cloruro d'oro produce un precipitato giallo resinoso, il quale dopo qualche ora si colora in violetto magnifico e nel tempo stesso una parte dell'oro si riduce (1).-Queste reazioni sono intieramente quelle della coniina, come essa si trova in commercio. Credo però dovere richiāmare l'attenzione alle seguenti differenze: La coniina naturale si colora coll'acido cloridrico concentrato in azzurro d'indago, mentrecchè la base artificiale non dava che un azzurro verdastro.-La base naturale precipita l'ossido argentico già alla temperatura ordinaria e immediatamente; la base artificiale precipita a freddo soltanto dopo qualche tempo, ma subito a dolce calore (all' incirca 40°).-La colorazione violetta col cloruro d'oro si mostra meglio colla coniina naturale. - Il cloroplatinato della base artificiale si mostrò meno solubile nell'acqua di quello della base naturale.

Quanto all'azione fisiologica, la coniina artificiale possiede lo stesso odore inebbriante, paralizza dopo poco tempo l'olfato e produce mal di capo violento e congestioni di sangue.—Un fringuelo al quale si mise una piccola goccia sotto la lingua, morì dopo 5 o 6 minuti. Rane colle quali mio fratello fece alcuni sperimenti di confronto, mostrarono subito dei segni di intossicazione, ma nelle rane inver-

(1) Questa reazione nuova per la coniina si mostra anche in un certo modo per la nicotina. Chinolina, amilamina e trimetilamina non danno nulla di simile. L'anilina dà sublto una colorazione violetta.

Digitized by Google

nali la morte segue soltanto dopo 12 a 20 ore. In alcuni sperimenti riguardo l'eccitabilità nervosa, nei quali ad una gamba era stata messa una legatura prima dell'avvelenamento, si ottennero dei resultati, i quali dal mio fratello sono ritenuti caratteristici per la coniina (e per alcuni altri veleni narcotici che qui non importa prendere in considerazione). In tutti questi sperimenti una goccia del veleno fu dato o sulla lingua dell'animale o sottocutaneamente.

Soltanto un esame comparativo con maggiori quantità di materiale può decidere la questione se le differenze accennate nelle reazioni derivano da impurezze, massime dalla sostanza resinosa framescolata, ovvero se si tratta forse di una isomeria fine. Sono occupato del lavoro lungo della preparazione di maggiori quantità di aldeide butirrica e fra non molto tempo spero potere dare ulteriori schiarimenti. Tostochè potrò procurarmi il materiale necessario, intendo esaminare come l'aldeide isobutilica si comporta in condizioni simili. Rimane poi a decidersi, se la dibutiraldina è identica o soltanto isomerica colla conidrina di Wertheim.

Sotto l'azione dell'ammoniaca due residui d'aldeide possono concatenarsi in due modi essenzialmente differenti, a secondo che essi si uniscono per mezzo dell'azoto e del carbonio. Come ho dimostrato ad altra occasione (1), le aldeidi agiscono facilmente sulle amine primarie e secondarie, eliminando dell'acqua e sostituendo l'idrogeno legato all'azoto (l'idrogeno tipico) con residui di aldeide. In tal modo l'aldeide acetica potrebbe agire sull'ammonialdeide.

facendo nascere un composto isomerico all'ammonialdeide crotonica :

$$CH^{3}-CH < OH_{N=CH-CH^{3}} \qquad CH - CH^{3} \\ CH - CH < OH_{NH^{2}} \\ CH - CH$$

Questi due composti non si conoscono fino ad ora, ma esiste un

(1) Sopra una nuova serie di basi organiche. Giorn. di sc. nat. ed econ. vol. II.

composto nel quale si trovano riuniti i residui delle aldeidi acetica e crotonica, composto che ho descritto sotto il nome di *ossitrialdina* (1). Esso si forma nella decomposizione dell'ammonialdeide, come pure nell'azione diretta dell'aldeide sull'ammonialdeide. In seguito a tal modo di formazione credeva dover dare la formola

$$C^{2}H^{4} < {OH \atop N = (C^{2}H^{3})^{2}}$$

La scoperta della formaziene dell'aldeide crotonica nella condensazione dell'aldeide acetica, conduce per la ossitrialdina alla formola di costituzione :

I. 
$$CH^{3}$$
— $CH <_{N=CH-CH=CH-CH^{3}}^{OH}$ 

Composti isomerici sarebbero il prodotto dell'azione dell'aldeide acetica sull'ammonialdeide crotonica, come pure il derivato ammonico dell'aldeide acetica tricondensata.

 $\begin{array}{cccc} CH--CH^{3} & CH^{3}--CH \\ II. & & \\ CH--CH < & \\ N=-CH--CH^{3} & III. & \\ CH--CH \\ & & \\ CH--CH \\ & \\ CH--CH < \\ NH^{2} \\ \end{array}$ 

Io credo essere stato il primo il quale abbia dimostrato che le ossialdine sotto eliminazione di acqua forniscono delle basi volatili non ossigenate, le quali appartengono alla serie delle basi piridiniche di Anderson (l. c. p. 20). Più tardi Bayer (in parte con Ador) colla sintesi della picolina e della collidina, ha confermato questa formazione artificiale in modo tale da non lasciare più dubbio alcuno. Le ricerche di Anderson e di Bayer accennano l'esistenza di basi isomeriche nella serie della piridina e queste isomerie possono spiegarsi facilmente dall'isomeria delle assialdine corrispondenti. Le tre assialdine ora citate conducono p. e. alle quattro seguenti basi della formola C<sup>6</sup>H<sup>9</sup>N.

(1) Sulle ossialdine e le tialdine. Ann. di Liebig. Suppl. Iv, p. 1.



			•
I.	H.	IIIa.	III <i>b</i> .
CH <sup>2</sup>	CH <sup>3</sup>	CH <sup>3</sup>	CH <sup>3</sup>
l			Ì
СН	СН	СН	СН
1	1	11	1
Ν	Ν	СН	СН
1	1		l
СН	СН	СН	СН
	N	1	1
CH	С	С	СН
1	. 11	1	l
СН	СН	СН	СН
1			11
CH3	CH3	NH <sup>2</sup>	NH

Nella memoria citata ho comunicato l'analisi di un cloroplatinato, che allora riteneva essere quello della picolina C<sup>6</sup>H<sup>7</sup>N; ma senza dubbio esso era il cloroplatinato di una base C<sup>6</sup>H<sup>9</sup>N e probabilmente di quella espressa colla formola I. Si capisce bene, che la formola C<sup>6</sup>H<sup>9</sup>N permette ancora altre isomerie, se si volesse ammettere che l'ossidrile, per la formazione di acqua, potesse eliminare l'idrogeno da gruppi ammessi in posizione meno vicina.

Ciò che ora ho esposto per l'ossitrialdina si riferisce parimente alla ossitetraldina C<sup>8</sup>H<sup>43</sup>NO. Già nella prima mia formola ammetteva una concatenazione per mezzo del carbonio, ma, considerata la funzione dell'azoto e dell'ossigeno, tale formola non mi pare più ammissibile. Accetto piuttosto l'opinione di Bayer che l'ossitetraldina deve essere derivata da due residui di crotonaldeide, ed ammettendosi tale derivazione si viene condotto alle seguenti due formole per la ossitetraldina.

I.  $\begin{array}{c} OH \\ N \\ CH - CH = CH - CH^{3} \\ CH - CH = CH - CH^{3} \end{array}$  II.  $\begin{array}{c} CH - CH = CH - CH^{3} \\ H \\ CH - CH = CH - CH < OH \\ OH \\ CH - CH = CH - CH < OH \\ NH^{2} \end{array}$ 

La formola II mediante eliminazione di acqua conduce a due basi non ossigenate contenenti ancora dell'idrogeno tipico, ma siccome tal idrogeno tipico non esiste più nella collidina preparata

da Bayer ed Ador, allora viene di conseguenza che tale base deve essere derivata dalla formola I. Bayer ed Ador non potevano dare una formola derivata dalla sintesi, ma secondo il mio modo di derivazione la formola della collidina deve essere rappresentata :

$$N \leq_{CH-CH=CH-CH^{3}}^{CH=C=CH-CH^{3}}$$

Altre isomerle sono possibili se un residuo di acetaldeide si unisce in modo svariato con un residuo di acetaldeide tricondensata C<sup>6</sup>H<sup>8</sup>O.

La sintesi della collidina per mezzo del cloruro d'etilidene, eseguita di Kraemer, conduce alla medesima formola :

I.  $CH^3$ --CHCl<sup>2</sup>+-CH<sup>3</sup>--CHCl<sup>2</sup> = 2HCl+-CH<sup>3</sup>--CH = CH--CHCl<sup>2</sup>

II.  $CH^3$ --CH=CH--CHCl<sup>2</sup> CH<sup>3</sup>--CH=CH--CHCl<sup>2</sup>+NH<sup>3</sup> = 2HCl + $CH^3$ --CH=CH--CHCl>NC.

III.  $CH^3$ --CH=CH--CHCl > NH = 2HCl +CH^3--CH=CH--CHCl > NH = 2HCl +CH^3--CH=C = CH +CH^3--CH=CH--CH > N.

In un modo affatto analogo si spiega la formazione della picolina col tribomuro di allile, se per quest'ultimo composto si ammette una delle formole:

( CH3	( CH <sup>2</sup> Br
) CHBr	<b>}</b> CH <sup>2</sup>
( CHBr <sup>2</sup>	( CHBr <sup>2</sup>

Le formole della dibromdiallilamina e della picolina sarchbero secondo questa derivazione :

$$\begin{array}{c} CH^2 = CH - CHBr\\ CH^2 = CH - CHBr > NH \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^2 = C = CH\\ CH^2 = CH - CHBr > NH \end{array}$$

ed a quest'ultima formola della picolina conduce egualmente la decomposizione dell'ammoniacroleina :

$$CH^{2}=CH-CH<^{OH}$$
  
 $CH^{9}=CH-CH \gg N$ 

Molto vicino alla formola ora sviluppata per la picolina, sta la formola che Koerner attribuisce alla piridina:

$$CH \leq_{CH-CH}^{CH=CH} \geq N.$$

Se ora l'esposizione precedente viene applicata alla sintesi della coniina, allora abbiamo in primo luogo due modi di concatenazione per due residui di butiraldeide sotto l'azione dell'ammoniaca

$$\begin{array}{c} CH^{3}-CH^{2}-CH^{2}-CH < OH \\ I. CH^{3}-CH^{2}-CH^{2}-CH \\ \end{array} \qquad II. \\ \begin{array}{c} CH^{-}-CH^{2}-CH^{2}-CH^{2}-CH^{2} \\ CH^{-}-CH^{2}-CH^{2}-CH^{2}-CH^{2} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} CH^{-}-CH^{2}-CH^{2}-CH^{2}-CH^{2} \\ CH^{-}-CH^{2}-CH^{2}-CH^{2}-CH^{2}-CH^{2} \\ \end{array}$$

Eliminandosi dell'acqua da queste assialdine butiriche, si ha la possibilità per la formazione di tre coniine differenti:

I.  $\begin{array}{c} CH^3 - CH^2 - CH = CH \\ CH^3 - CH^2 - CH^3 - CH \end{array} N.$ 

	CH-CH <sup>2</sup> -CH <sup>2</sup> -CH <sup>3</sup>		CH-CH <sup>2</sup> -CH <sup>2</sup> -CH <sup>3</sup>
II.	N	III.	11
	$\mathbf{CH} - \mathbf{CH}^2 - \mathbf{CH} = \mathbf{CH} - \mathbf{NH}^2$		$CH-CH^{2}-CH^{2}-CH=NH.$

La formola III è senza dubbio quella della coniina naturale, la quale rinchiude ancora un atomo d'idrogeno sostituibile e nella quale il gruppo C<sup>8</sup>H<sup>14</sup> (conilene) funziona da radicale bivalente, come questo è stato demostrato da Wertheim. Ulteriori ricerche si occuperanno della questione se forse la coniina artificiale richiude una delle basi isomeriche. Altri isomeri della coniina butirrica potrebbero nascere dall'aldeide isobutirrica o da una mescolanza di questa coll'aldeide normale. Ma un altro grande numero di basi isomeriche è possibile se i residui delle aldeidi acetica o propionica sotto l'azione

dell'ammoniaca si concatenano in modo svariatissimo coi residui delle aldeidi capronica o valerica, sia colle aldeidi normali, sia con quelle anomale.

### XII. Sull'acido glicoso-fosforico per D. AMATO

Ajuto alla Cattedra di Chimica.

Il professore Ugo Schiff nelle sue ricerche sulla costituzione della Salicina e della Elicina trattava quest'ultima con ossicloruro di fosforo. Dopo l'azione, riprendendo la massa con alcool per svaporamento, otteneva un residuo fortemente acido, del quale, a richiesta del sudetto professore, ho accettato l'incarico di farne studio speciale. Ouesto residuo, che doveva risultare di acido cloridrico, acido fosforico e glicoso provenienti dalla scomposizione dell'Elicina in presenza dell'ossicloruro di fosforo, fu neutralizzato con carbonato di soda sino a reazione leggermente alcalina; poi svaporato a consistenza sciropposa fu ripreso con alcool, il quale scioglieva una parte di tutta la massa lasciando indietro un residuo, che analizzato era cloruro di sodio e sfosfato di soda. La soluzione alcoolica è stata distillata per ricavarne l'alcool, ed il residuo rimasto nel pallone fu svaporato in una capsula a dolcissimo calore; indi avendolo ripreso con alcool assoluto si è separato allo stato insolubile una nuova quantità di fosfato quasi esente di cloruro. Si distillò un'altra volta l'alcool, si svaporò egualmente il residuo del pallone, e si trattò con altro alcool assoluto che sciolse tutto. Avendo infine eliminato l'alcool e disseccata la materia nel vuoto della macchina pneumatica, si ebbe una massa sommamente igroscopica, che coll'umidità dell'aria diveniva pastosa, ma che era friabilissima e facile a polverizzarsi dopo essere disseccata.

Questa materia solubilissima nell'acqua e nell'alcool era insolubile nell'etere; il suo aspetto giallastro si doveva ad una piccola quantità di materia calorante che vi aderiva, ma fattala bollire con carbone animale si poteva ottenere perfettamente bianca. Essa non precipita nè col cloruro di bario nè coll'acetato di piombo; ed anzi si può con quest'ultimo depurarsi dell'acido fosforico che in piccola parte contiene allo stato di fosfato sodico, se dopo il trattamento si svapora la soluzione a secchezza, si riprende con alcool assoluto.

e se svaporato l'alcool si precipita l'eccesso del piombo con idrogeno solforato.

La soluzione acquosa della sostanza primitiva trattata con un sale di magnesia in presenza di ammoniaca e di un sale ammoniacale non dà reazione di acido fosforico; trattata col liquido cupropotassico non dà reazione di glicoso. Ma se prima si fa bollire con una sufficiente quantità di acido solforico, impedendo che quest'ultimo eserciti un'azione distruggente sul glicoso ed evitando nel medesimo tempo di metterne troppo poco, la reazione dell'acido fosforico e quella del glicoso appajono tosto e bene manifestamente. Si può dimostrare poi la presenza dell'acido fosforico in modo assai netto se s' incenerisce la sostanza ossidandola con acido nitrico e se il residuo disciolto nell'acqua si tratta come sopra con sale ammoniaco magnesico ed ammoniaca.

Evidentemente la sostanza in esame dev'essere un composto il quale rinchiude del glicoso e dell'acido fosforico, cioè un acido glicoso fosforico o per meglio dire il sale sodico corrispondente a quest'acido.

Di questa materia depurata come sopra è stato indicato, se ne sono fatte varie determinazioni di cenere carbonizzandola prima a lento calore in un crogiolo di porcellana e bruciandola poi mercè dell'acido nitrico a varie riprese. Si aveva in tal caso una massa bianca esclusivamente costituita di pirofosfato sodico.

Di alcune di queste ceneri se n' è fatta determinazione di acido fosforico, trasformando il pirofosfato in fosfato tribasico per fusione della sudetta cenere con eccesso di potassa caustica in un crogiolo di argento.

I risultati di queste determinazioni hanno indotto a concludere, che la sostanza sia nient'altro se non un glicoso fosfato bisodico, corrispondente alla formola:

$$C^{6}H^{44}O^{5}Na^{2}PO^{4} = \begin{cases} CHO \\ | \\ (CH.OH)^{4} \\ | \\ CH^{2}.O.PO < ONa \\ ONa \end{cases}$$

Ecco i risultati dell'analisi:

### Determinazione della cenere.

1.<sup>a</sup> 2gr,789 di sost.<sup>a</sup> hanno dato 1, 225 di cenere (pirofosfato). Cioè 43, 8 per 100.
2.<sup>a</sup> 3gr,542 di sost.<sup>a</sup> hanno dato 1, 549 di cenere Cioè 43, 7 per 100.
3.<sup>a</sup> 1gr,818 di sost.<sup>a</sup> hanno dato 0, 792 di cenere Cioè 43, 5 per 100.
La formula richiede 43, 7 per 100.

# Determinazione dell'acido fosforico.

1, 818 di sostanza secondo quest'ultima hanno dato 0, 791 di cenere. Or questa cenere dopo essere stata fusa con la potassa fu disciolta con acqua acidificata di acido cloridrico; e la soluzione addizionata di cloruro di ammonio e di ammoniaca è stata precipitata con solfato di magnesia.

Il precipitato, dopo essersi lavato con acqua ammoniacale, venne disciolto in acqua acida di acido cloridrico, precipitato con ammoniaca e pesato tante volte finchè non diminuiva più di peso.

Alla fine si ebbero 0, 676 di pirofosfato magnesico, ai quali corrispondono 0, 188 di fosforo : quantità che darebbe 10, 3 di fosforo per ogni 100 p. di glicoso fosfato.

La formula richiede 10, 2 per 100.

L'anidride acetica-all'ebollizione non agisce in modo netto sulla sostanza (glicoso fosfato sodico), ma produce del glicoso libero, del fosfato sodico e del biacetato sodico.

Per ottenere il sale piombico di questo acido glicoso fosforico non si ebbe altra via che di trattare il glicoso fosfato sodico con la doppia quantità di acido solforico diluito, di riprendere con alcool per separare il bisolfato sodico, e di saturare, dopo avere eliminato l'alcool, con carbonato piombico frescamente precipitato. Le ultime tracce di acidità sono state saturate con ossido di piombo, il quale è stato ottenuto per precipitazione a caldo con ammoniaca da una soluzione di acetato piombico. Indi eliminando per filtrazione l'eccesso di ossido di piombo e di carbonato di piombo, non che il solfato piombico formatosi, si è fatto cristallizzare per svaporamento.

La sostanza cristallina offre in soluzione acquosa una reazione

alcalina alla carta del tornasole; disseccata nel vuoto della macchina pneumatica 2gr,246 hanno dato 1gr,695 di cenere. Cioè 75, 4 per 100. La formola C<sup>6</sup>H<sup>14</sup>O<sup>10</sup>Pb<sup>2</sup>P richiede 75, 2 per 100, e la formola razionale sarebbe:

$$\begin{pmatrix}
CHO \\
CHOH \\
CHOH \\
CHO > Pb \\
CH2O.PO < 0 > Pb+H2O
\end{pmatrix}$$

Allora si è trattata tutta quanta la massa del glicoso-fosfato sodico come sopra con acido solforico ecc. (1) senza però neutralizzare le ultime tracce di acidità. Si ebbe tosto cristallizzata una sostanza leggermente acida, che non si scioglieva nell'etere ma che si scio-. glieva benissimo nell'acqua, e nell'alcool.

Si determina la cenere della parte cristallizzata nell'acqua.

1.<sup>a</sup> Cristallizzazione :

2gr,355 di sost.<sup>a</sup> hanno dato 1, 292 di cenere.

Cioè 54, 8 per 100.

2.<sup>a</sup> Cristallizzazione:

1gr,082 di sost.<sup>a</sup> hanno dato 0, 577 di cenere.

Cioè 53, 5 per 100.

Si depura per cristallizzazioni nell'alcool dalla cui soluzione si ottiene in magnifici aghi setacei, che lavati con alcool e disseccati nel vuoto fondono costantemente alla temperatura di 187° per tre determinazioni successive.

Ho osservato in questo caso che se la sostanza si mantiene in fusione alla temperatura di 190° dopo qualche tempo si scompone svolgendo delle bolle gassose e trasformandosi in una materia solida.

Si determina la cenere di questa parte cristallizzata nell'alcool.

1.<sup>a</sup> Cristallizzazione :

2, 080 di sost.<sup>a</sup> hanno dato 1, 068 di cenere.

Cioè 51, 3 per 100.

2.<sup>a</sup> Cristallizzazione :

2gr,169 di sost.<sup>a</sup> hanno dato 1, 117 di cenere.

Cioè 51, 49 per 100.

(1) Per il semplice trattamento con acido solforico, abbiamo visto in questo caso separarsi uno strato superiore di colore bruno, che poi si perdeva per causa di rottura del vaso che lo conteneva. 60

3.<sup>\*</sup> Cristallizzazione :

2, 212 di sost.<sup>a</sup> hanno dato 1, 139 di cenere.

Cioè 51, 49 per 100.

Cercando ora una formola che esprime la composizione di questa sostanza pura, bisogna ammettere che due molecole di acido glicoso fosforico, sotto l'influenza del sale piombico, si siano saldate insieme eliminando una sola molecola di acqua; ed in questo caso la formola sarebbe :



secondo la quale si dovrebbe ottenere 51, 6 per 100 di cenere.

Se ciò è vero questa cenere dev'essere costituita esclusivamente di metafosfato piombico, mentre nel primitivo caso in cui si è ottenuto 75, 4 per 100 doveva essere costituita di fosfato tribasico insieme a dell'ossido di piombo.

Mi sono potuto convincere di questo fatto scomponendo ciascuna delle ceneri con idrogeno solforato e saggiando il liquido, con albumina, con nitrato di argento e con solfato ammonico magnesico, che, come ognuno sa, servono di mezzo per riconoscere se in un liquido accanto all'acido metafosforico si trovi acido pirofosforico, acido fosforico ordinario e viceversa.

Per vedere quanti etili si potessero introdurre nell'acido glicoso fosforico, il sale piombico ora descritto è stato scaldato in tubi chiusi ed alla temperatura di 150° con joduro d'etile; ma la reazione anzichè avverarsi nel senso da noi aspettato si è inoltrata trasformando il sale in fosfato piombico ed in un'altra materia, la quale, spogliata del jodio che vi aderiva per mezzo della benzina era solubilissima nell'alcool e nell'etere, e poco solubile nell'acqua.

Secondo tutte le probabilità questa materia dev'essere identica a quella che *Berthelot* ottiene scaldando a 100° in tubi chiusi, bromuro d'etile, zucchero di canna e potassa (1).

Da tutto quanto precede chiaramente emerge che nell'azione dell'ossicloruro di fosforo sull'elicina, si produce una grande quantità di acido glicoso fosforico. La reazione per la quale esso si forma sarà data in una successiva memoria dal professore Ugo Schiff.

(1) Jahresbericht von Kopp und Will vol. 12, pag. 507, 1860.

Quest'acido che, ricercato da molti chimici, non ostante i numerosi tentativi (1), non è stato possibile ottenerlo, sembra dunque prodursi colla più grande faciltà nella reazione su accennata, la quale se non offre il mezzo economico per procurarsi delle quantità di acido glicoso-fosforico, apre almeno la via onde conoscere le condizioni nelle quali esso si forma; e quindi la speranza che, imitando le medesime condizioni, si possa un giorno arrivare con mezzi meno dispendiosi a procurarsi un metodo di preparazione più conveniente. Così si avrà la possibilità di studiare l'acido libero, cosa che non mi è stato possibile raggiungere, prima per le difficoltà che s'incontrano a rendere libero l'acido, e secondo per difetto di materiale.

# BUNSEN-Ricerche calorimetriche-Calorici specifici del rutenio, calcio ed indio.

### (Poggendorff's Annalen 1870, CXLI, p. 1).

Coi metodi sinora usati per determinare i calorici specifici si richiedeva una considerevole quantità di materia, da 10 a 40 grammi; ed è questa la ragione per cui si ignoravano sinora i calorici specifici di molti corpi semplici rari che non si sono potuti ottenere in tale quantità allo stato di perfetta purezza, benchè tali determinazioni sieno di una importanza capitale per stabilire i pesi atomici.

Il Bunsen ha reso alla chimica l'importante servizio di colmare alcune di queste lacune e di costruire un ingegnoso e semplice istrumento col quale si può determinare con sufficiente precisione il calorico specifico di una sostanza impiegandone piccola quantità; e col quale inoltre possono farsi molte altre ricerche calorimetriche.

Questo istrumento è un piccolo calorimetro a ghiaccio, nel quale la quantità di ghiaccio fusa si misura dalla diminuzione di volume che prova fondendosi.

Per verificare l'esattezza dei risultati che si ottengono con que-

(1) Berthelot. Annali di Fisica e Chimica terza serie, pag. 81, facendo agire l'acido fosforico sciropposo sopra il glicoso alla temperatura di 140°, ha ottenuto una piccola guantità di un acido, ch'egli dice contenere del glicoso e dell'acido fosforico contemporaneamente. sto suo istrumento egli determinò i calorici specifici dei corpi sotto indicati e li comparò con quelli determinati da Regnault come si osserva nel seguente quadro:

Calorici specifici determinati				
Sostanze	da Bunsen	da Regnault	ab	
	a	• <b>b</b>		
Acqua	1,0000	1,0000	—	
Argento	0,0559	0,0570	0,0011	
Zinco	0,0935	0,0956	0,0021	
Antimonio	0,0495	0,0508	0,0014	
Cadmio	0,0548	0,0567	0,0019	
Solfo	0,1712	0,1764	0,0052	

Le differenze sono piccolissime ma sempre nello stesso senso, cioè le cifre di Bunsen sono un poco inferiori a quelle di Regnault; il Bunsen, essendo occupato in altri lavori, non ha potuto esaminare se questa piccolissima differenza deve attribuirsi al metodo o ad altra cagione. I redattori degli *Archives* di Ginevra spiegano questa differenza col fatto che le sperienze di Bunsen e Regnault furono fatte in differenti limiti di temperatura; però potrebbe anche provenire dall'essere il modo usato da Bunsen per riscaldare la sostanza al punto di ebollizione dell'acqua più semplice, ma forse meno esatto di quello di Regnault.

Dopo essersi assicurato della sufficiente esattezza del suo metodo, Bunsen determinò i calori specifici dei corpi semplici indicati nel seguente quadro nel quale sono anche dati i corrispondenti pesi atomici, ed i prodotti dei pesi atomici pei calori specifici, cioè i calori atomici.

Corpi semplici Ca	lore specifico	Peso atomico	Calore atomico
	a	ь	$a \!$
Rutenio	0,0611	104	6,354
Calcio	0,1722	40	6,888
Calcio	0,1686	40	6,744
Stagno allotropico	0,0545	117,6	<b>6,42</b> 0
Stagno fuso	0,0559	117,6	6,780
Indio	0,0574	113,4	6,509
Indio	0,0565	113,4	6,407

Il rutenio fu estratto dai residui di ferro del tutto privi di osmio provenienti dalla zecca di Pietroburgo. Si utilizzò a questo scopo la polvere grigia risultante dal trattamento di questi residui col cloruro di bario ed una corrente di cloro; fusa coll'idrato potassico, questa polvere dà una considerevole quantità di rutenato potassico. L'ossido che si ottiene sottomettendo quest'ultimo sale ad una precipitazione frazionata per l'acido carbonico, è stato convertito in cloruro coll'acido cloridrico; la soluzione acquosa di questo cloruro, esposta ad una corrente di gas idrogeno, ha dato un precipitato metallico in lamine brillanti, che si ebbe cura di arroventare in una corrente d'idrogeno per fare disparire le ultime tracce di ossido. L'analisi ha provato che il *rutenio* così ottenuto non contenea alcuno dei metalli del gruppo del platino. Il calore specifico del rutenio si accorda assai bene col peso atomico attribuitogli sinora.

Il calcio è stato ottenuto per l'elottrolisi del cloruro fuso; si presentò in piccoli globuli con isplendore metallico, d'un giallo d'oro pallido, che divenivano rapidamente grigi all'aria. Si impiegò chiuso in bolle di vetro, e prima di chiuderlo si fece splendente strofinandolo in una atmosfera di  $CO_2$ . Il calorico specifico del calcio confermando il peso atomico 40, conferma ciò, che d'altrondé era stato dedotto dall'isomorfismo, che l'ossido di calcio ha per formola CaO mentre che gli ossidi alcalini e quello di argento hanno per formula  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $Ag_2O$ .

Per stagno allotropico Bunsen intende quella modificazione osservata la prima volta da Fritsche che si produce esponendo lo stagno ordinario e puro per molto tempo ad una bassa temperatura; il pezzo che Bunsen impiegò pròvenne da una massa di stagno modificata dal freddo intenso e continuo di un inverno eccezionale e si componeva di un ammasso di piccole verghe angolose, poco aderenti l'una all'altra e fragilissime. Lo stagno ordinario era quello allotropico fuso.

Le due modificazioni aveano quasi eguale calore specifico.

L'indio impiegato era del tutto privo di stagno, cadmio, ferro e piombo. Il peso atomico 113,4 attribuito all'indio è quello che soddisfa alla legge dei calorici specifici; l'ossido basico giallo dovrebbe allora avere la formula  $In_2O_3$ , non InO come si è ammesso sinora; sarebbe dunque simile all'ossido di bismuto  $Bi_2O_3$ , cioè ai sesquiossidi che non fanno allumi. Sarebbe dunque avvenuto per l'indio quel che precisamente avvenne per il bismuto al cui ossido si era prima dato la formula più semplice BiO e poi, determinato il calorico specifico del metallo, quella  $Bi_2O_3$ , che fu confermata da tutti gli altri fatti chimici. Nel seguente quadro sotto la colonna I sono scritte le formule sinora ammesse per alcuni composti d'indio, sotto la colonna II quelle che devono essere adottate facendo il peso atomico dell'indio=113,4 cioè scegliendo quello che si accorda colla legge dei calorici specifici.

	Ι	ĪI
Ossidulo d'indio nero	In <sub>2</sub> O?	InO?
Ossido d'indio giallo	InO	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ossidulo-ossido verde	In <sub>7</sub> O <sub>6</sub>	$In_4O_5 = In_2O_3, 2InO$
Ossidulo-ossido grigio	In <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	$In_7O_9 = 2In_2O_3, 3InO$
Idrato d'indio	InH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	In <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>
Solfato »	InSO4,3H2O	In <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ,9H <sub>2</sub> O
Percloruro »	InCl <sub>2</sub>	InCl <sub>3</sub>
Cloruro ammonico-indico	3InCl <sub>2</sub> ,4AzH <sub>4</sub> Cl,2H <sub>2</sub> O	InCl <sub>3</sub> ,2AzH <sub>4</sub> Cl,H <sub>2</sub> O

Il cloruro ammonico-indico avrebbe, colle nuove formule, una composizione simile al cloruro ammonico rodico. Bunsen promette esaminare in un lavoro che sta facendo sul rodio se i due cloruri doppj sono isomorfi; nel caso affermativo sarebbe confermato il valore del peso atomico dedotto dal calorico specifico.

### Sulla legge di Avogadro.

La legge di Avogadro, che volumi uguali di gas, sottoposti a ugual pressione e uguale temperatura, contengono ugual numero di molecole, è una delle basi fondamentali della teoria chimica, ed è naturale, che si cerchi di dimostrarla con esattezza. Essa è una conseguenza semplice e naturale della teoria moderna sulla costituzione dei gas.

Difatti, essendo p la pressione, v il volume di un gas composto di n molecole, ciascuna della massa m e della velocità media u, si ha la nota relazione, sviluppata da *Krönig e Clausius* 

$$pv = \frac{mnu^2}{3},$$

la quale contiene in se l'espressione della legge di Mariotte.

Per un secondo gas, di cui P è la pressione, V il volume, M la massa, N il numero delle molecole e U la loro velocità media, si ha pure

$$PV = \frac{MNU^2}{3}$$
$$\frac{PV}{PV} = \frac{mnu^2}{MNU^2} = \frac{n \cdot \frac{mu^2}{2}}{N \cdot \frac{MU^2}{2}}$$

e quindi

Le quantità  $\frac{mnu^2}{2}$  e  $\frac{MNU^2}{2}$  sono le forze vive del movimento progressivo delle molecole, e rappresentano quindi, secondo la teoria termodinamica, la temperatura assoluta dei gas contemplati. Supponiamo che essi abbiano la medesima temperatura; la supposizione più semplice che possiamo allora fare, è che ogni molecola abbia la medesima temperatura, il che è espresso dalla condizione

$$\frac{\mathrm{mu}^2}{2} = \frac{\mathrm{MU}^2}{2} \qquad 2).$$

Se i gas hanno innoltre anche la pressione e il volume uguale, troviamo:

$$p = P e v = V$$

per cui si ricava dall' 1).

n=N

vale a dire, il numero delle molecole è lo stesso.

Questa dimostrazione della legge di Avogadro è semplice, ma non è inappuntabile. Essa poggia sulla supposizione, che ogni molecola di ciascun gas abbia in media la medesima forza viva. Ma non si può *a priori* sostenere, che ciò debba essere così. Potrebbe anche essere, che ogni due, tre ecc. molecole di un gas abbiano la forza viva di una molecola dell'altro. Per dimostrare che la supposizione più semplice sia la sola esatta, bisogna quindi cercare qualche argomento fisico o chimico, che obblighi ad ammetterla.

A. Naumann (1) si fonda sul fatto che due gas, a ugual tem-

(1) Ann. der Chemie und Pharmacie, Suppl. VII, 1870.

1).

9.

peratura e senza azione chimica reciproca, mescolandosi insieme in qualsiasi proporzione, non cambiano la temperatura del miscuglio. Questo è possibile soltanto alla condizione che le molecole dell'uno e dell'altro abbiano, ciascuna per se, la stessa forza viva, oppure che avendola diversa, si mettano in equilibrio fra di loro, scambiandosi vicendevolmente il sovrappiù di forza viva che hanno. In questo secondo caso le molecole dell'uno si raffredderebbero, le altre si riscalderebbero, però in modo che la temperatura totale rimanga la medesima. Ma le esperienze sulla diffusione dei gas dimostrano, che in un miscuglio i singoli gas si diffondono, passando p. e. per un forellino, come se l'altro non esistesse. I gas mantengono dunque ciascuno la sua temperatura nel miscuglio, il che non è possibile che alla condizione che:

# $\frac{\mathrm{mu}^{\mathbf{3}}}{\mathbf{2}} = \frac{\mathrm{MU}^{\mathbf{2}}}{\mathbf{2}}$

Z. Zöppritz (1) arriva alla medesima conclusione, fondandosi sulla esperienza di Joule, per cui non avviene alcun cambiamento di temperatura, quando un gas compresso entro in un recipiente vuoto, il che Naumann aveva anche citato. Ma nel calcolo trovasi un errore che egli riconosce (2) e che toglie ogni valore alla sua conclusione.

I. Thomsen (3) oppugna la dimostrazione di Naumann, dicendo che questi si aggira in un cerchio vizioso, ponendo n=N, per poi arrivare a questa stessa conclusione. Di più, i fenomeni di diffusione non sono abbastanza studiati, specialmente per quei gas, i quali hanno la cosidetta densità anomala.

Naumann (4) risponde sostenendo la sua argomentazione. Quanto alla diffusione, si sono esaminati molti gas con proprietà chimiche diverse, e il risultato fu sempre lo stesso. Se dunque la legge di Avogadro fosse falsa, la forza viva media di ciascuna molecola sarebbe diversa per i diversi gas, ma non dovrebbe essere alterata nel caso dei miscugli, il che è meccanicamente impossibile.

I. Thomsen (5) replica, dimostrando col calcolo, che per gas, i

- (3) Bericht der deutschen chem. Gesellsch, zu Berlin, III, pag. 828.
- (4) Id. der d. ch. Ges. III. pag. 862.
- (5) Id. der d. ch. Ges. III, pag. 949.

<sup>(1)</sup> Ann. der Chemie und Pharmacie, Suppl. VII, 1870.

<sup>(2)</sup> Ann. der Chemie, Vol. 153, 1870.

quali hanno ugual pressione e temperatura, anche se in uguali volumi sono contenute molecole in numero disuguale, la pressione e la temperatura rimangono inalterate dopo il miscuglio. Per la diffusione egli suppone, che nel momento, in cui una molecola passa attraverso un foro, essa riacquista per l'urto contro la parete la medesima forza viva, che aveva prima del miscuglio e che nel miscuglio erasi alterata. La sua ipotesi è dunque questa, che le molecole di due gas diversi possono avere forze vive diverse; mescolandosi, per gli urti successivi si mettono in equilibrio, le une perdendo, le altre acquistando forza viva, in modo che tutte abbiano finalmente la stessa e che la forza viva totale rimanga inalterata.

Separandosi poi per diffusione, ognuna riacquista per azione delle pareti la forza viva media, che possedeva prima del miscuglio. Per cui la diffusione deve farsi colla stessa legge, come se nulla fosse stato alterato; ogni gas esce dal foro con una velocità proporzionale a quella che gli è propria, come se l'altro gas non esistesse, e ciò qualunque possa essere il numero delle molecole contenute in uguali volumi dei due gas.

Naumann (1) riconosce l'esattezza della dimostrazione algebrica di Thomsen, la quale d'altronde è naturalissima; ma egli oppugna l'estensione che Thomsen le ha dato. Egli non accetta poi l'ipotesi di questi, sulla diffusione, e mantiene la sua dimostrazione.

Lothar Meyer (2) accetta la legge di Avogadro come cosa molto probabile, ma non come cosa severamente dimostrata. Egli oppugna poi l'ipotesi di Thomsen sull'azione termica delle pareti nella diffusione, facendone risaltare la grande inverosimiglianza. Supponendo il peso della molecola d'ossigeno=8, in un dato volume si avrebbe un numero doppio di molecole d'ossigeno che d'idrogeno, e ogni molecola d'ossigeno avrebbe metà della forza viva della molecola d'idrogeno. Mescolando i due gas, ne seguirebbe uno scambio di forza viva, la temperatura dell'ossigeno aumenterebbe, quella dell'idrogeno diminuirebbe. Supponiamo i gas a 0°, siccome la forza viva è proporzionale alla temperatura assoluta (cioè, calcolata da -273°) la temperatura dell'ossigeno salirebbe nel miscuglio a+91°, quella dell'idrogeno scenderebbe fino a-91°. Ora come ammettere, che diversità così grandi di temperatura possano cessare in un mo-

- (4) Bericht ecc. zu Berlin IV, pag. 22.
- (2) Bericht ecc. zu Berlin IV, pag. 25.

mento, nella diffusione, per azione di un foro? L'ipotesi di Thomsen conduce dunque a conseguenze assai poco probabili, e fra questa e quella di Avogadro non vi può essere dubbio nella scelta.

Riassumendo questa discussione, la quale è in ogni grado utilissima ed è tutt'altro che esaurita, bisogna dire, che la legge di Avogadro non è finora rigorosamente dimostrata. Ma essa è fondata sulla supposizione più semplice, che si possa fare. Ogni altra supposizione conduce a risultati complicati e talvolta strani e anche assurdi.

Si può arrivare alla legge di Avogadro per vie molto diverse. Questa legge è stata, per così dire, il filo invisibile che ha diretto Lavoisier, Laplace e Gay-Lussac nelle loro immortali ricerche (1).

Al principio del secolo, quando si credeva che il calore fosse generato da un fluido ripulsivo, *Avogadro* e quasi contemporaneamente *Ampère* vi arrivarono, considerando l'uguale dilatabilità e compressibilità dei gas, cercando la supposizione più semplice riguardo alla costituzione dei corpi gassosi. La vecchia teoria del calorico cadde e fu sostituita dalla teoria dinamica, dalla quale risulta come conseguenza naturale la teoria dei movimenti progressivi delle molecole gassose. In questa nuova teoria la legge di Avogadro è di nuovo la conseguenza più semplice. I fenomeni della diffusione si spiegano con essa nel modo il più semplice. La legge di Gay-Lussac sui volumi dei corpi composti e sulla loro densità vi acquista una chiarezza e semplicità straordinaria. In fine tutta la teoria chimica si semplifica, adottando questa legge. Possiamo dunque concludere colle stesse parole di *Ampère* (2).

Qualunque siano le ragioni teoretiche che sembrano appoggiare
la mia supposizione, essa non può esser considerata che come
un'ipotesi; ma comparando le conseguenze che nccessariamente
ne derivano, coi fenomeni o colle proprietà che noi osserviamo,
se essa si accorda con tutti i risultamenti conosciuti dall'esperienza; se se ne deducono conseguenze che son confermate da esperienze ulteriori, essa potrà acquistare un grado di probabilità assai vicino a ciò che in fisica si chiama certezza. >

E vogliamo aggiungere, che queste parole di Ampère si sono av-

(2) Ann. de Chimie 1814.



<sup>(1)</sup> Vedi Cannizzaro.—Lezioni sulla teoria atomica, fatte nella B. Università di Genova 1858.

verate. Tutta la chimica, e specialmente l'organica è lì a dimostrarlo.

Bl.

### FR. MOHR—La dimostrazione matematica della legge di Avogadro (1).

Era da aspettarsi che la legge di Avogadro avrebbe suscitato nuove controversie, ed in questi battibecchi anche il sig. *Mohr* ha voluto ficcarvi il naso. Pare che egli s' immagini che Naumann c Clausius stesso abbiano voluto dimostrar questa legge colla pura matematica, ed egli si agita e protesta contro tale usurpazione per parte di una scienza formale.

Questa benedetta teoria dinamica ha reso un triste servizio al sig. Mohr, e se vi fosse un pò di giustizia ancora, Clausius e Thomson, Joule e Mayer dovrebbero già arrostirsi nell'inferno scientifico. Il povero Mohr si dibatte contro una serie di dubbî e di scrupoli, che non gli dànno requie nè posa. Atomi, molecole, movimento progressivo, elasticità gli oppongono serii ostacoli, dai quali egli poi se ne cava da vero filosofo dicendo, che ognuno se ne sbrighi come meglio sa e può.

*Mohr* risuscita la vecchia lite tra la quantità di moto e la forza viva. Ma siccome egli arriva nella sua polemica contro Naumann al medesimo risultato, è questo un piacere innocente che gli si può facilmente permettere. Più originale è il suo sdegno contro una rimarca di Naumann, il quale si permise di dire che la forza viva è misurata dal mezzo prodotto della massa nel quadrato della velocità. Che mezzo prodotto! L'intero dev'essere!

Noi gli perdoniamo volentieri d'ignorare le considerazioni, per cui la meccanica razionale ha sostituito la formola eretica, citata da Naumann, alla vecchia prediletta da lui. Egli ha vissuto finora pacificamente nella tradizionale fede dei suoi avi, e non si è accorto neppur per sogno dell'abominevole riforma, che si tramava avanti, accanto e dietro le sue spalle. Gli perdoniamo questo lieve errore tanto più facilmente, che egli ci regala una dimostrazione sua, la quale non potrebbe essere nè più nitida, nè più originale ed è atta a farci dimenticar le noje della quaresima.

<sup>(1)</sup> Bericht der deutschen chem. Gesellsch. zu Berlin, IV, pag. 78.

Essendo m la massa, c la velocità di un corpo, g l'accelerazione della gravità, ecco come egli si esprime:

« La forza viva di un corpo in movimento non è  $\frac{mc^2}{2}$ , ma sem-« plicemente mc<sup>2</sup>.

« mc<sup>2</sup> è soltanto un numero, nè libbre, nè piedi, nè libbre-piedi.

• Essa diviene misura assoluta sol quando la si calcoli in libbre-• piedi. Ora l'altezza, dalla quale cade un corpo,  $\dot{e} = \frac{c^2}{2g}$ , e espressa

• in libbre-piedi  $\frac{mc^2}{2g}$ .

A noi pare che da ciò risulterebbe, che il lavoro o la forza viva non è nè  $\frac{mc^2}{2}$ , nè mc<sup>2</sup>, bensi  $\frac{mc^2}{2g}$ . Ma il sig. Mohr non se ne avvede, e rimane convinto che mc<sup>2</sup> è la forza viva. Ora dobbiamo osservare invece, che per avere il lavoro in libbre-piedi, bisogna multiplicare l'altezza  $\frac{c^2}{2g}$  non per la massa m, come egli fa, ma per il peso mg, per cui si ha:

$$\frac{c^2}{2g} mg = \frac{mc^2}{2}$$

come espressione del lavoro, cosa che d'altronde il sig. Mohr può leggere in tutti i trattati. Ma questi si crede in dovere di rischiararci la sua dimostrazione coll'esempio seguente:

« Tre libbre con 30 piedi di velocità dànno in misura asso-« luta 3.  $30^2 = 2700$ ; ma  $\frac{2700}{62}$  dà una somma di movimento di 43,5 « libbre-piedi, cioè di una libbra che cade da 43,5 piedi di altezza; « ponendo invece  $\frac{mc^2}{2}$  si hanno soltanto 21,77 libbre-piedi, che sono « soltanto la metà del vero movimento. »

È un calcolo *sui generis*. La prima volta egli pone g=31 piedi, il che è press'a poco il valore di g espresso in uno dei molti piedi, di cui va ricca la Germania. Poi confonde la massa col peso e pone:

$$\frac{\mathrm{mc}^2}{\frac{2}{3}} = \frac{2700}{62} = 43,5.$$

.



$$m=\frac{3}{g},$$

ma dimentica che g = 31 e non = 62; egli divide bravamente per 62 e trova naturalmente la metà di prima.

È proprio il caso di ricordare quel che ci disse un giorno un bello spirito: « Dicono che la matematica sia una scienza esatta. Questa è una impostura, perchè quando faccio una multiplica, non so mai se il risultato è giusto. »

### PR. MOHE, sulla diversa conducibilità dei gas per il calore (1).

Se chiamiamo m, M le masse di due gas, c, C le velocità medie delle loro molecole, a volumi e pressioni uguali si ha:

da cui

 $mc^{2} = MC^{2}$ c:C:: \/M: \/m

cioè a ugual pressione (e volume) le velocità molecolari stanno in ragione inversa della radice dei loro pesi specifici. Mohr calcola con questa formola le velocità relative per un certo numero di gas, ponendo quella dell'idrogeno uguale a 100, ed ha p. e.

per	l'idrogeno	100
_»	l'aria	26,6
	ammoniaca	34
3	acido carbonico	21,4

Ora Magnus ha costatato la diversa conducibilità dei gas, misurando il tempo in cui un termometro, immerso in una atmosfera gassosa, si riscalda di una quantità determinata di gradi. Il tempo dipende dalla diversa conducibilità dei gas, ma anche dall'irra-

(1) Ber. der deutschen chem. Ges. zu Berlin, IV, pag. 85.

diazione, ed è in ogni caso un fenomeno molto complesso. Mohr non tiene conto di ciò, e dividendo i tempi e ponendo di nuovo per l'idrogeno 100, egli trova dalle due serie di osservazioni di Magnus i valori:

idrogeno	100			
aria	28,5	е	26,9	
ammoniaca	28,5		26,3	
acido carbonico	23,5		22,2	

i quali gli pajono andar abbastanza d'accordo coi precedenti. Essi vanno anche d'accordo col fatto, che un filo di platino si rende facilmente incandescente nell'acido carbonico, più difficilmente nell'aria, e assai difficilmente nell'idrogeno.

Bl.

### Alcune osservazioni sulle esperienze di Andrews riguardo alla compressibilità dell'acido carbonico

### di D. MENDELEJEFF (i).

Andrews ha trovato nelle sue notevoli ricerche sulla compressibilità dell'acido carbonico (2), che a 30,9 C. è ancora visibile il passaggio dallo stato gassoso allo stato liquido, con una pressione di 74 atmosfere; che a temperature più elevate non è più possibile di condensare l'acido carbonico, gualungue sia la pressione che vogliasi adoperare; mentre a temperature più basse la condensazione avviene a pressioni determinate, che sono funzioni della temperatura. Andrews chiama la temperatura di 30,9 il punto critico dell'acido carbonico. Combinando le sue esperienze con quelle di Cagniard de la Tour, dalle quali risulta la possibilità di trasformare con un conveniente riscaldamento un volume di acqua in un egual volume di vapore, egli conclude che la trasformazione di un gas in liquido segue una serie di mutamenti, i di cui termini estremi sono lo stato gassoso e lo stato liquido. Ma al di là del punto critico il gas, per quanto compresso, rimane gas, e in vicinanza di questo punto sarebbe difficile dire, se il corpo è gassoso o liquido.

Mendelejeff ricorda le esperienze sue, pubblicate dieci anni fa nel



<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. vol. 141 pag. 618 dicembre 1870.

<sup>(2)</sup> Phil. Mag. 1870, vol. 39, pag. 150.

giornale chimico russo. Egli vi si appoggia sulle ricerche di Frankenheim, Brunner e Wolf relative ai mutamenti di capillarità in rapporto alla temperatura, dalle quali si deduce il coefficiente di coesione  $a^2$  in funzione della temperatura. Sia t la temperatura, A e B due costanti,  $a^2$  si esprime colla formola empirica

$$a^2 = A - Bt$$
,

dalla quale si vede, che la coesione dei liquidi diminuisce regolarmente colla temperatura, ed è rappresentata da una linea retta, per cui deve esservi una temperatura, per la quale a<sup>2</sup> diviene uguale a zero, temperatura espressa da

$$t = \frac{A}{B}$$

Si trova così, giovandosi dei lavori sperimentali su citati, che per l'acqua a 543°, per l'etere a 191°, per l'alcool a 249° la coesione è uguale a zero. In tale caso il menisco capillare deve divenire piano, e gli effetti capillari in generale devono ridursi a zero. Questo fatto fu realmente osservato da *Wolf* e confermato da *Drion*. Esso avviene per l'etere alla temperatura di 190°. Mendelejeff ha esaminato il cloruro di silicio ed ha trovato la temperatura di 235 a 240, mentre dalla formola empirica risulta il valore di 212°, cifra poco diversa da quella.

L'esperienza dimostra dunque, che esiste realmente una temperatura, diversa per i diversi liquidi, alla quale la coesione=0. Mendelejeff la chiama la *temperatura assoluta di ebollizione*. Essa non è nient'altro che ciò che Andrews ha chiamato il punto critico. Secondo Mendelejeff sarebbe la temperatura assoluta di ebollizione quella, alla quale

1) la coesione del liquido=0

2) il calore di evaporazione=0

3) il liquido si trasforma in vapore, indipendentemente da volume o pressione.

Essa sarebbe per l'etere a 190°, per il cloruro di silicio a 230, per il cloruro di etile a 170, per l'alcool a 250°, per l'acqua a 580°. L'ultima delle condizioni fu verificata da lui, specialmente per l'etere. Riempiendo tre tubi capillari con etere in quantità diverse, si vede che a 190° l'etere si trasforma in vapore, qualunque sia lo spazio soprastante e quindi la pressione.

Bisogna riconoscere che queste considerazioni sono di grande valore per la meccanica molecolare e atomica. Ciò che Andrews aveva espresso in modo vago e anche inesatto, trovasi qui definito in modo netto e categorico. Vogliamo cercare di renderlo chiaro ai nostri lettori. La coesione è il risultato dell'attrazione molecolare e del movimento termico delle molecole. Non occorre qui esaminare, quale sia la natura di questa attrazione, quale la forma del movimento termico.

Basta la supposizione, d'altronde naturalissima, che l'attrazione segue una legge più o meno complicata in ragione inversa della distanza, e che il movimento termico è in certo qual modo opposto all'attrazione. La coesione è la risultante di queste due forze contrarie. In un corpo liquido l'attrazione molecolare varia poco, quando il corpo è successivamente riscaldato, perchè la dilatazione è poca cosa, e cambia quindi pochissimo la distanza media delle molecole.

All'incontro varia notevolmente per temperature successive il movimento termico delle molecole, perchè la forza viva di tale movimento è proporzionale alla temperatura assoluta. Ne segue, che la coesione deve diminuire notevolmente, guando cresce la temperatura, e questo è d'accordo coi fatti conosciuti. L'ebollizione ordinaria, nel vuoto, avviene appunto, quando queste due forze contrarie si mettono in equilibrio: la bolla di vapore che si forma in mezzo al liquido, ha un movimento termico che non può vit essere contenuto dall'attrazione, le molecole si slanciano quindi in curve aperte, più o meno simili alla linea retta, e il liquido bolle. Ma sottoponendo il liquido ad una pressione esterna, la bolla si comprime sensibilmente; le molecole sono obbligate a passar più spesso una accanto all'altra, la loro distanza media diviene minore, e l'attrazione prende il sopravento. L'ebollizione cessa e non può ripigliare che alla condizione, che cresca la temperatura e con essa il movimento termico.

La temperatura dell'ebollizione ordinaria è dunque funzione della pressione e va crescendo con questa. Ma non è punto necessario, che la cosa debba camminar sempre così, quando si arriva ad una certa temperatura elevata. Per chiarire questo, prendiamo un caso ideale.

Supponiamo che in seguito ad una pressione infinita, o ad una altra causa qualunque, le molecole di un liquido siano arrivate alla distanza più piccola possibile, alla quale possano giungere. Il liquido occupa allora il volume più piccolo possibile; esso è incompressibile, e l'attrazione molecolare ha îl più grande valore, che può avere per quel dato liquido. Se in tal caso il movimento termico viene portato al punto da vincere questa più grande possibile attrazione, il liquido, pur mantenendo il suo volume, bolle e si trasforma in gas. Vale a dire, avremo le molecole alle medesime distanze di prima, ma il corpo avrà natura gassosa e proprietà gassose. Questo è il significato dell'esperienza di *Cagniard de la Tour*, e la temperatura, alla quale questo fatto si verifica, è quella dell'*ebollizione assoluta* di Mendelejeff, ossia il *punto critico* di Andrews, nel vero cd esatto significato di tale definizione. Essa è indipendente dalla pressione e quindi dal volume soprastante, e rappresenta quindi il valore totale dell'attrazione molecolare.

Questo è il caso ideale. In realtà il liquido non è mai portato al suo limite estremo di compressibilità, anzi esso è più o meno dilatato. L'attrazione molecolare non ha il suo valore più grande possibile. Ma se si considera, che la compressibilità dei liquidi è piccolissima, si vede che ad aumenti assai grandi di pressione corrispondono piccole variazioni dell'attrazione, la quale non può essere molto inferiore al suo valore più grande possibile. La temperatura dell'ebollizione assoluta apparente, che l'esperienza ci rivela, non può dunque essere indipendente dalla pressione, ma essa deve crescere assai poco con questa, e non può essere molto diversa dall'ebollizione assoluta e reale, la quale si riferisce al caso ideale più sopra spiegato ed è assolutamente indipendente dalla pressione. Egli è anche possibile, come risulterebbe dalle osservazioni di Mendelejeff, che esse si confondano insieme entro i limiti degli errori di osservazione.

Seguendo questo ragionamento, si può dunque concludere così: La temperatura dell'ebollizione assoluta è quella, alla quale un colume di liquido si trasforma in equal volume di vapore o di gas.

Mendelejeff richiama quindi con ragione l'attenzione dei chimici su questa nuova costante fisica dei corpi. Egli osserva, che se Kopp ha già ottenuto qualche successo, studiando l'ebollizione ordinaria dei composti, molto più devesi sperare dall'ebollizione assoluta, la quale rappresenta ben meglio l'attrazione molecolare, perchè in essa l'influenza della pressione è tolta. Egli propone che si studiino i carburi d'idrogeno  $C^nH^{2n+2}$ , il primo termine dei quali, per n=0, è l'idrogeno H<sup>2</sup>, e che si studiino pure gli alcoli C<sup>2</sup>H<sup>2n+2</sup>O, il di cui primo termine è l'acqua.

I metodi, che possono servire in tali ricerche sono due. Per i

liquidi volatili si osserva in tubi chiusi il momento, in cui per successivo riscaldamento il menisco capillare cessa, e i liquidi si trasformano in vapore indipendentemente dalla pressione e dallo spazio soprastante. Per i liquidi meno volatili si studia l'innalzamento capillare a diverse temperature, e se ne determina la legge empirica.

**Bl**.

### Notizie di Chimica tecnologica da E. KOPP.

#### PRODOTTI CHIMICI

Nell'anno 1870 si realizzarono alcuni perfezionamenti e l'applicazione di nuovi metodi nella fabbricazione dei prodotti chimici.

Il signor P. W. Hofman (Berlino. Ber. 1870. p. 5) fermò nuovamente l'attenzione sulla riduzione del  $N_2O_2$  in  $N_2O$  ed anche in  $N_2$  prodotta dall'azione riduttrice dell' $SO_2$  allorchè  $N_2O_2$  si trova sciolto in acido solforico d'una concentrazione inferiore a 50° Beaumé. Se ne dedusse che per evitare questa riduzione che implica una perdita considerevole di vapori nitrosi nelle camere di piombo, bisogna aver cura di conservare nella prima camera (a tamburro) ove s'incontrano SO<sup>2</sup> e NHO<sub>3</sub> dell'acido solforico della densità almeno di 60° Beaumé.

In una delle sedute annuali dell'associazione britannica a Liverpool, il signor Weldon presentò all'adunanza una memoria particolareggiata sulla rigenerazione del  $MnO_2$  mercè l'ossidazione del MnO in presenza di CaO per mezzo d'una corrente d'aria.

Se si ossida il solo MnO, l'ossidazione si ferma al composto  $Mn_2O_3$ perchè questo rappresenta la combinazione  $MnO_2MnO$ ; ma se si mette in presenza CaO allora quasi tutto il mangenese può ossidarsi dando luogo alla formazione del composto CaOMnO<sub>2</sub>.

Nella stessa adunanza il signor Deacon mostrò che si poteva preparare industrialmente del cloro coll'acido HCl, senza l'intervento del MnO<sub>2</sub>, ossidando l'HCl semplicemente coll'ossigeno dell'aria.

Opera egli nel modo seguente : Introduce dei frammenti di mattoni preventivamente imbevuti d'una soluzione di  $SO_4Cu$ , poi disseccati, in tubi di terra cotta o di ghisa che si scaldano ad una temperatura di 370° a 400°. Vi si fa allora passare una corrente di un miscuglio di 4 volumi di HCl e 5 vol. d'aria, che viene completamente trasformato in un miscuglio d'azoto, di cloro e di vapor acqueo.

Il cloro può essere assorbito dall'idrato di calce e convertito in cloruro di calce scolorante. È probabile che il solfato di rame agisca convertendosi in cloruro ramico (Cl<sub>2</sub> Cu), che perde col calore la metà del suo cloro trasformandosi in ClCu; ma quest'ultimo in presenza dell'aria e dell' HCl passa a cloruro ramico e dà in pari tempo dell'acqua,

 $Cl_2Cu + H_2Cl_2 + O = Cl_4Cu_2 + H_2O.$ 

Questo processo presenta però difficoltà pratiche che lo stesso autore non seppe per anco superare interamente.

Il signor Brandau indicò il processo seguente per la preparazione economica del clorato di barite  $Cl_2O_6Ba$ .

Si fa un miscuglio di soluzioni bollenti e saturate di equivalenti eguali di solfato di allumina e clorato di potassa. Quasi tutta la potassa si depone col solfato d'allumina allo stato di allume cristatlizzato. Si favorisce la cristallizzazione coll'aggiunta di  $\frac{1}{40}$  di volume di alcool. Il liquido decantato si satura con carbonato o con cloridrato di barite. Si filtra, si concentra e si fa cristallizzare il clorato di barite.

# MATERIE COLORANTI

### Alizarina artificiale.

La fabbricazione dell'alizarina artificiale col mezzo dell'antracene ci ha offerto un nuovo esempio della semplificazione straordinaria portata ai processi di preparazione e del notevole abbassamento dei prezzi di costo allorche si tratta di un prodotto chimico suscettibile di un impiego industriale considerevole.

Il primo processo dei signori Graebe e Liebermann consisteva nell'ossidare l'antracene  $C_{44}H_{10}$  per trasformarlo in antrachinone  $C_{44}H_8O_2$ , impiegando a tale scopo dell'antracene purificato, dell'acido acetico cristallizzato e del bicromato di potassa, o dell'acido nitrico.

•

L'antrachinone era in seguito convertito in dibromoantrachinone  $C_{14}H_6Br_2O_2$  scaldando senza interruzione per 10 ore, sotto pressione a 80°-130°, una molecola d'antrachinone con due molecole di bromo. Infine il dibromoantrachinone veniva scaldato a 180°-260° sotto

e. con una solu

pressione, con una soluzione concentratissima di potassa o di soda caustica per sostituire a  $Br_2$ , due molecole di idrossile  $H_2O_2$ , convertendolo così in  $C_{44}H_8O_4$  o alizarina che rimaneva combinata all'alcali e che veniva finalmente precipitata dalla sua soluzione per soprasaturazione con un acido.

Una variazione di questo processo consisteva nel sottomettere l'antracene  $C_{44}H_{40}$  all'azione di un eccesso di bromo convertendolo così in  $C_{44}H_8Br_6$ . Questo composto trattato colla potassa alcoolica perde  $H_2Br_2$  convertendosi in  $C_{44}H_6Br_4$ . Quest' ultimo prodotto ossidato dall'acido nitrico o dal bricromato di potassa dà infine

C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

il quale fuso coll'alcali caustico si converte in alizarina.

La prima grande semplificazione si fu la sostituzione dell'acido solforico al bromo.

Perkin consigliò di trattare (a 260°) l'antrachinone  $C_{44}H_8O_2$  coll'acido solforico concentrato, producendo così l'acido disolfoantrachinonico  $C_{44}H_6(SO_3H)_2O_2$ , il quale fuso colla soda caustica 2(NaOH) scambiando 2HO con 2(SO<sub>3</sub>H), produce così l'alizarina  $C_{14}H_8O_4$ .

Perkin in tale circostanza osservò esistere un prodotto intermedio fra l'acido disolfoantrachinonico e l'alizarina, avente la formola:

$$C_{11}H_6 \left\{ \begin{array}{c} SO_3H \\ HO \end{array} \right\} O_2$$

e producente cogli alcali delle combinazioni di un bel bleu.

Graebe e Libermann alla loro volta proposero di semplificare ancora con vantaggio la prepazione convertendo di seguito l'antracene in acido disolfantrantracenico, il quale è assai più facile ad ossidarsi dell'antracene, dando origine all'acido di solfoantrachinonico.

$$C_{14}H_{40} + 2SO_4H_2 = C_{13}H_8(SO_3H)_2 + 2H_2O$$
  
$$C_{14}H_8(SO_3H)_2 + O_3 = C_{14}H_6O_2(SO_3H)_2 + H_2O$$

Si opera come segue :

1 p. d'antracene si scalda con 4 p. d'acido solforico del peso specifico 1,848, durante alcune ore alla temperatura di 100°, poi per un'ora a 150°. Si ottiene così l'acido disolfoantracenico. Dopo

Digitized by Google

raffreddamento il liquido acido si diluisce con 3 volte il suo peso d'acqua, poi vi si aggiunge 2 a 3 volte il peso di antracene e perossido di manganese ( $MnO_2$ ). Si fa bollire per un po' di tempo o anche si evapora a siccità, ma con precauzioni. Si scioglie il prodotto in molt'acqua e si soprassatura con calce, che precipita del solfato di calce e dell'ossido di manganese. Si filtra, e decomponesi il disolfoantrachinonato di calce in soluzione con carbonato di soda, per precipitare tutta la calce ed ottenere il disolfoantrachinonato di soda. Quest'ultimo sale evaporato a siccità, è mescolato con 2 a 3 volte il suo peso di soda idrata fusa, sciolta nella minor quantità d' acqua possibile. Si scalda il miscuglio per circa un'ora a 180° e 260°, fino a che la materia sciolta nell' acqua presentò una bella tinta violetta-turchinastra e dà per l'aggiunta di un acido un precipitato considerevole d'alizarina bruno-arancio o giallo verdastro.

Dale e Schorlemmer semplificarono ancora il processo di preparazione sostituendo al  $MnO_2$  il clorato o il nitrato di potassa. Essi operano come segue (Patente inglese del 24 gennajo 1870):

L'acido disolfoantracenico greggio, diluito d'acqua viene saturato con carbonato di  $K_2O$ , Na<sub>2</sub>O, CaO, BaO. Si eliminano i solfati sia colla cristallizzazione sia per filtrazione. La soluzione viene mescolata con eccesso di soda caustica alla quale si aggiunge una quantità di salnitro, o di clorato di potassa in peso presso a poco eguale a quello dell'antracene impiegato. Si svapora a secco e si scalda fra 180° e 200° fino a che la trasformazione in alizarina siasi effettuata e che la stessa disciolta nell'acqua presenti una tinta violetto-turchina carica. Da questa soluzione si precipita l'alizarina nel modo ordinario per soprassaturazione con un acido minerale (SO<sub>4</sub>HO o HCl).

Boettger (Polyt Notis. XXV, 1870, p. 225) descrisse la preparazione di un rosso aranciato di antracene ottenuto disciogliendo una parte di antrachinone in 16 p. di un miscuglio di volumi eguali, d'acido solforico e nitrico concentrati (producenti derivati nitrati) ad una temperatura di 40° circa, precipitando coll'acqua, raccogliendo e lavando il prodotto nitrato, turchino-grigiastro e riducendolo all'ebollizione con una soluzione di SnO nella soda caustica.

Il rosso aranciato di antracene al quale il signor Boettger attribuisce la formula assai poco probabile di  $C_{23}N_2H_6O_{42}$  si presenta sotto forma di polvere rosso cinabro, che fonde a 225°, e si sublima a 230° in aghi a riflesso metallico verdastro.

Il sig. Ballo (Berlnier Ber 1870, p. 54) pubblicò altresì alcune osservazioni sul modo con cui si comporta l'antrachinone in una soluzione bollente alcoolica di soda caustica con o senza l'addizione di cloruro stannoso.

Per la preparazione delle materie coloranti pure della robbia il sig. Rieu (Moniteur Scientif. 1870, pag. 554) ha fatto brevettare un processo che non è nuovo, perchè fu già praticato in piccola scala da Schutzemberger, ed in grande dalla casa Meissonier.

Consiste a convertire la robbia in garanzina e ad estrarre quest'ultima con acqua pura in recipienti ad *antoclave* che ponno sopportare una pressione maggiore di cinque atmosfere, corrispondenti ad una temperatura che passi i  $50^{\circ}$ . La purporina e l'alizarina poco solubili nell'acqua fredda e bollente divengono più solubili nell'acqua surriscaldata. La garanzina è riposta in sacchi od in canestri di tela metallica sospesi nell'interno dell'apparecchio. Dopo  $\frac{1}{2}$  ora di riscaldamento alla temperatura indicata, si lascia scolare l'acqua saturata per mezzo di un robinetto. Essa lascia deporre in seguito gli estratti colorati sotto forma di fiocchi aranciati. Si filtra dopo raffreddamento e si usano le acque madri invece di acqua pura finchè sia spostata tutta la garanzina.

Due nuove materie coloranti artificiali non ancora esaminate chimicamente vennero introdotte nell' industria dal sig. Knosp di Stuttgard (Deutsche Industrie Zeitung pag. 208 e 258). L'una, l'orange palatine (molto probabilmente derivata dall'anilina) che sostituisce la curcuma ed il legno giallo per la tintura della seta, lana e cotone. La materia colorante è solubile nell'acqua e si fissa direttamente sulle fibre animali senza mordente acidificando leggermente il bagno. Per tingere il cotone, lo si impregna dapprima con acetato di piombo, poi si passa in un bagno di sapone (che precipita un sapone di piombo sulla fibra vegetale), infine nell'acqua acidulata d'acido solforico e si lava. Il cotone così preparato è in seguito tinto nel bagno di orange palatine. La seconda è l'induline che è destinata a sostituire l'indaco nella tintura della lana. L'indulina è solubile nell'acqua comunicando una tinta bleu-violacea e si fissa direttamente. Il colore è quasi solido come quello dell'indaco.

### CERAMICA

Il Professore Schwarz di Graz pubblicò (Dingler Polytechnisches Journal V. 197, p. 373) una memoria interessante sui colori lucidi sopra porcellana, majolica, vetro, ecc.

In generale i colori lucidi sono combinazioni definite di resine

acide (colofonia) con ossidi metallici disciolti nell'essenza di lavanda. Per prepararli si comincia ad allestire una soluzione acquosa piuttosto diluita di resinato sodico neutro che si compone approssimativamente di 100 di resina per 10 di Na<sub>2</sub>O.

Con questa soluzione si precipitano i sali metallici; il precipitato rimasto sul filtro, viene lavato, disseccato, poscia ridisciolto nell'olio essenziale di lavanda.

Il resinato metallico si può ancora preparare direttamente facendo sciogliere un acetato con circa tre volte il suo peso di colofonia : vi ha sviluppo di acido acetico, mentre che gli acidi della conofonia (acido abetico, pimarico, ecc.) si combinano cogli ossidi metallici.

I resinati di piombo, di bismuto, di zinco e di allumina somministrano lucidi incolori.

Il resinato ferrico fornisce un lucido rosso, quello di uranio un lucido giallo-verdastro, verde grigio quello di cromo, brunastro quello di manganese, bruno chiaro quel di nichel, bruno rossastro quello di rame, bruno più o meno carico quello di cobalto, e quello di cadmio giallo aranciato: ma quest'ultimo è molto instabile.

Mercè la combinazione dei lucidi di bismuto colla soluzione di cloruro d'oro nel balsamo di solfo (soluzione satura di solfo nell'essenza di trementina) si ottengono magnifiche gradazioni dorate, rosse, anche turchine a riflesso metallico secondo che s'impiega più o meno di soluzione d'oro.

La combinazione dei lucidi di bismuto col lucido di cromo produce colori gialli (dipendentemente dalla formazione di cromato di bismuto).

Mercè la combinazione dei lucidi di piombo e di cromo si ottengono colori rossi od aranciati intensi, in seguito alla formazione di cromato di piombo basico.

I colori in siffatta guisa prodotti resistono sufficientemente allo sfregamento e non richiedono che una temperatura ben poco elevata, appena il rosso nascente, per la loro fissazione.

Digitized by Google

# Notizie di chimica Asiologica ed agraria

# da **ALFONSO COSSA**

Professore di chimica agraria nel R. Museo industriale italiano in Torino.

Sulla composizione elementare delle materie grasse vegetabili.

Il dottor I. König ha riempito una grave lacuna che lamentavasi dai cultori della chimica agraria e fisiologica, intraprendendo lo studio della composizione elementare delle sostanze grasse vegetabili.

Per la estrazione e purificazione delle materie grasse l'autore ricorse ai noti metodi di Stohmann e di Kühn.

La seguente tabella indica la quantità di sostanze grasse che l'autore potè estrarre da cento parti in peso di alcuni vegetabili completamente essiccati.

Semi di lir	10.					35,21
Semi di ra	vizz	one	э.	•		45,49
Semi di ca	nap	e.				35,25
Semi di pa	-					43,39
Ghiande di						28,18
Arachide .		•				55,25
Sesamo bia	nco					52,50
Sesamo nei	ro.			•	·	49,28
Noci di coc						67,76
Madia						40,44
Semi di col	tone					21,72
Segale						1,44
Frumento.				•		1,23
Avena				•		4,45
Orzo						1,54
36						4,80
Lupini						6,10
<b>T</b> , <b>, , , , , , , , , </b>						0,93
-					•	0,96
Fieno di gr	ana	.cee				N.

. 1 . . . . . . . . 1.66

Fieno di granacee.					N	I.	2		-	÷	•	•	•	1,37
>					3		3	•	•					1,33
3					1	•	4				•	•		1,66
•					3	»	5				•		•	1,56
Fieno di trifoglio .				•		•								1,61
Paglia di segale	•	•	•	••		•	•		•					0,83
Paglia di frumento.	•	•	•	•	•	,	•	•		•	•	•	•	0,88

83

Per separare la cera che nei foraggi accompagna le sostanze grasse propriamente dette (gliceridi), l'autore approfitta dell'insolubilità della cera nell'alcoole assoluto freddo.

Da moltissime analisi istituite risulta che la composizione elementare della maggior parte delle sostanze grasse vegetali può essere rappresentata dalla formola empirica:

# C<sub>102</sub>H<sub>92</sub>O<sub>12</sub>

alla quale corrisponde la composizione centesimale seguente :

Carbonio	76,50
Idrogeno	11, <b>5</b> 0
Ossigeno	12,—
	100,00

La composizione elementare della cera, cioè della materia grassa insolubile nell'alcoole anidro freddo, contenuta in alcuni foraggi è indicata dalle cifre seguenti:

	Carbonio	ldrogeno	Ossigeno
Fieno N. 1.	81,90	13,99	4,17
Fieno N. 2.	81,50	13,47	5,03
Fieno di trifoglio.	82,50	<b>13,26</b> ′	4,21
Paglia di segala.	80,17	12,46	7,87
Paglia di avena.	83,54	13,85	2,61
Paglia di piselli.	83,51	14,24	2,25

L'autore ha pure istituito delle ricerche per determinare quale proporzione di materia grassa contenuta nei foraggi venga digerita dagli animali. Da queste ricerche risulta che gli animali digeriscono

Digitized by Google

completamente le sostanze grasse propriamente dette, mentre la cera passa non digerita negli escrementi. Per cui conchiude il König, noi abbiamo nell'alcool freddo un mezzo per determinare con sufficiente approssimazione la quantità di materia grassa digeribile contenuta nei foraggi.

Dalle determinazioni istituite dall'autore il rapporto tra la porzione digeribile e quella indigeribile contenuta in cento parti dei foraggi adoperati nelle sue ricerche è dato dalla tabella seguente:

		Totalità delle materie grasse	Po <b>rzi</b> one digeribile	Porzione Indigeribile
Fieno di graminacee N.	1	1,66	1,23	0,43
2	2	1,37	0,99	0,38
	3	1,33	1,02	0,31
2	4	1,66	1,06	0,60
>	5	1,56	1,02	0,54
Fieno di trifoglio .	»	1,61	1,23	0,38
Paglia di segale	>	0,83	0,52	0,31
Paglia di avena		0,88	0,55	0,33

• (Die landwirthschaftlichen Versuchs-Stationem, 1870, Band XIII, Nr. IV).

# Notizie di cristallografia da C. STRUEVER

Incaricato dell' insegnamento di mineralogia nell' Università di Torino.

P. GROTH — Ueber Beziehungen zwischen..... Sulle relazioni tra forma cristallina e costituzione chimica di alcuni composti organici. (Monats-bericht der K. Preussischen Akad. d. Wissenschaften zu Berlin. 8°. Aprile 1870. p. 247-58).

L'autore, dopo aver accennato al fatto che le indagini istituite allo scopo di applicare alle combinazioni organiche la teoria dell'isomorfismo così importante per i composti inorganici, non condussero finora a risultati soddisfacenti, propone, in vece di andare in cerca di corpi isomorfi, di esaminare i cambiamenti della forma cristallina di un composto, prodotti dalla sostituzione ad H di un atomo o gruppo di atomi qualunque. Le osservazioni in tal senso fatte sui derivati del *Benzolo*  $(C_6H_6)$ dallo stesso autore diedero i seguenti risultati principali:

1. Vi sono certi atomi e gruppi d'atomi, i quali sostituendosi ad H del Benzolo non ne alterano notevolmente la forma cristallina.

2. Sembra che il gruppo HO, rimpiazzando H, lasci intatto il sistema cristallino, cambiando soltanto uno dei tre assi cristallografici.

3.  $NO_2$ , sostituendosi ad H, non altera il sistema cristallino, ma solo, e sempre nello stesso senso, uno degli assi cristallografici.

4. Più energica è l'azione del Cl, Br ecc. i quali cambiano il sistema cristallino in un altro meno simmetrico, lasciando però quasi inalterati gli angoli diedri spettanti a zone analoghe.

5. Cambiamenti simili a quelli prodotti dal Cl, Br, ecc. pare porti seco la sostituzione ad H del gruppo  $CH_{a}$ .

6. Alcuni metalli, come il *potassio*, l'*ammonio*, agiscono analogamente a HO e  $NO_2$  lasciando il sistema cristallino inalterato e cambiando solo uno dei tre assi.

Il cambiamento regolare di una forma cristallina, dovuta al sostiturisi ad H di un nuovo elemento a gruppo d'atomi, è detto dall'antore « *Morfotropia* » talchè potremmo parlare di « serie mor-« fotropiche » e della « forza morfotropica » di un elemento o gruppo.

L'effetto della « Morfotropia » teoricamente dipenderebbe :

1. Dalla forza morfotropica dell'atomo o gruppo a vece di H introdotto nel nuovo composto.

2. Dalla natura chimica del composto primitivo.

3. Dal sistema cristallino cui spetta il composto primitivo.

4. Dalla posizione che occupa il nuovo gruppo rimpiazzante rispetto agli altri atomi della molecola.

P. GROTH — Ueber 'die Isodimorphie..... Dell'isodimorfismo degli acidi arsenioso ed antimonioso. (Porgendorff's Ann. 8°, Vol. 137, pag. 414).

È noto da molto tempo che i due corpi  $As_2O_3 e Sb_2O_3$  sono dimorfi e cristallizzano o nel sistema monometrico od in quello trimetrico, ma finora non si conoscevano le dimensioni dell'acido arsenioso trimetrico. *Groth*, a riempiere tale lacuna, prese delle misure su cristalli prodottisi nelle usine di Halsbrücken presso Freiberg in Sassonia, e trovò l'angolo del prisma trimetrico da adottarsi . quale forma primitiva, di 138° 48', mentre l'angolo del prisma corrispondente nell'acido antimonioso trimetrico (Valentinite) è di 137º 42' (136º 58' Mohs).

I quali risultati dimostrano l'isomorfismo anche delle forme trimetriche dei due composti.

A. SADEBECH — Ueber Isomorphismus..... Dell' isomorfismo della Crisolite e del Crisoberillo, non che sui rapporti tra Silicati, alluminati e solfuri. (Sitzungsberichte der Gesellschaft naturforscherder Freunde in Berlin, 17 maggio 1870).

L'analogia, segnalata da G. Rose e G. v. Rath, delle forme cristalline della Crisolite e del Crisoberillo fu spiegata dal Dana, il quale dimostrò aver i due minerali ugual volume atomico. Annoverando il Berillio fra gli elementi biatomici, si ha per la Crisolite la formola  $Mg_2SiO_4$ , per il crisoberillo la formola analoga  $BeAlO_4$ , ove MgSi sarebbe sostituito da Al, precisamente come nei Pirosseni ed Anfiboli alluminosi.

Ammettendo la sostituzione di

AlSi<sub>3</sub> a Al<sub>3</sub>

1 molecola di Granato =  $R_3AlSi_3O_{13}$  sarebbe isomorfa con 3 molecola di Spinello =  $Mg_3Al_3O_{13}$ 

Paragonando le forme cristalline del Crisoberillo a quella della Calcosina (Cu<sub>2</sub>S trimetrico) e della Acantite (Ag<sub>2</sub>S trimetrico) non ci può sfuggire la grande analogia che v' ha fra questi solfuri coll'alluminato.

Di più  $Cu_2S$  e  $Ag_2S$  sono dimorfi e, allo stato monometrico, isomorfi con altri solfuri, fra i quali MnS e ZnS trovansi in natura combinati con un silicato sotto forma di Elvino e Danalite, due minerali monometrici. Il silicato dell'Elvino e della Danalite potrebbe considerarsi qual isomorfo coll'alluminato, il quale sotto forma di Spinello spetta al sistema monometrico. Pare che simili relazioni abbiano luogo fra la Fenachite, la Willemite ed il Diottasio, tutti silicati di forma romboedrica, ed alcuni solfuri, come il Cinabro (HgS) e forse anche la Greenockite (CdS).

A rendere più intelligibili le cose sovra esposte può servire il seguente quadro sinottico:



S. Nonome 1. Alla	trico ı <i>minat</i> o.	S. Trimetrico	S. Rombedrico	
Spinello=MgAlO <sub>4</sub>		Crisoberillo=BeAlO <sub>4</sub>	_	
2. Sili	cati.			
			$Fenachite = Be_{3}SiO_{4}$ $Willemite = Zn_{3}SiO_{4}$ $Diottasio = CuH_{3}SiO_{4}$	
3. Silic	ato con so	lfuro.		
Elvino Dànalite ove R=Be,Mn 4. Solf	,Zn,Fe			
Blenda Alabandin	ZnS a MnS	Acantite (Ag <sub>1</sub> S) Calcosina (Cu <sub>2</sub> S)	Cinabro=HgS — — —	

H. CREDNER — Ueber die Ursachen..... Sulle cause del dimorfismo del carbonato di calcio. (Berichte über die Verhandlungen der K. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig. Math.-phys. Classe. 8°, 1870 I. II. p. 99).

Allo scopo di studiare l'influenza che possano aver esercitata sulla forma dei minerali piccole quantità di sostanze straniere miste alle soluzioni in cui ebbe luogo la cristallizzazione, l'autore istituì una serie di esperienze, dalle quali ottenne i seguenti risultamenti:

1. Da una soluzione *fredda* di bicarbonato di calcio *puro* cristallizza il carbonato di calcio sotto forma di *Calcare* in romboedri primitivi (100) (1).

(1) Ci serviremo dei simboli adottati dal Miller e dalla maggior parte dei cristal-

2. Da una soluzione *fredda* di bicarbonato di calcio cui sia aggiunta una piccola quantità di silicato di sodio o di potassio, si hanno cristalli di *Calcare* presentanti la combinazione del romboedro primitivo (100) colla base (111) o, più raramente, con un romboedro (110) che tronca gli spigoli terminali di (100).

3. Quando si aggiungano ad una soluzione *fredda* di bicarbonato di calcio un po' di solfuro d'idrogeno e tracce di nitrato di piombo, il carbonato di calcio assume in parte la forma di romboedri primitivi di *Calcare* modificati da uno scalenoedro sugli spigoli laterali o da due scalenoedri posti sugli spigoli laterali e terminali; in parte il carbonato di calcio cristallizza sotto forma di *Aragonite* aciculare.

4. Da una soluzione *fredda* di bicarbonato di calcio che contenga del carbonato di piombo assai diluito, si depositano cristalli romboedrici di *Calcare* e cristalli aghifomi di *Aragonite*.

5. In una soluzione *fredda* di bicarbonato di calcio e di poco gesso, oltre a *pochi* cristalli romboedrici di *Calcare*, si producono cristalli aghiformi isolati ed aggruppati di *Aragonite*.

6. Facendo arrivare in una soluzione *fredda* di bicarbonato di calcio per mezzo d'un filo una lenta corrente di bicarbonato di stronzio molto diluito; il carbonato di calcio assume ora la forma di *Calcare*, ora quella della *Aragonite*.

7. Quando invece si mescolino due soluzioni *fredde* di bicarbonato di calcio e di bicarbonato di stronzio, si ha esclusivamente formazione di *Aragonite* in cristalli cuneiformi, sui quali distintamente si osserva il prisma (110) combinato ad un prisma parallelo all'asse orizzontale minore.

Segue dalle succennate esperienze:

1. La presenza di certe sostanze nelle soluzioni minerali esercita una influenza più o meno grande sulla forma cristallina ed il carattere delle combinazioni degli individui che da tali soluzioni si depositano.

lografi che si occupano delle proprietà fisiche dei cristalli. Tali simboli rappresentano i rapporti tra i valori reciproci dei segmenti fatti dalle singole facce sugli assi. I lettori cui tal metodo di notazione non fosse famigliare, si rimandano alle seguenti opere :

M. H. Miller. A treatise on crystallography. Cambridge and London 1839, 8.°

Id. ld. id. Lehrbuch der Krystallografie, übersetzt und erweitert durch *I. Grai*lich. Vienna 1836, 8°. con atlante in 4.°

Id. id. Traité de Crystallographie. Traduction française par H. de Senarmont, 8º 1843.

V. v. Lang. Lehrbuch der Krystallographie. Vienna 1866, 8.°

Quintino Sella. Lezioni di Cristallografia. Torino 1837, 8º gr. litogr.

2. Una medesima soluzione può dar luogo alla produzione di due specie minerali affatto distinte, per opera di piccole quantità di sostanze straniere aggiunte.

3. Il carbonato di calcio, il quale da una soluzione pura e fredda di bicarbonato di calcio cristallizza sotto forma di calcare, assume in presenza di piccole quantità di bicarbonato di piombo, solfato di calcio o carbonato di stronzio, almeno in parte, la forma e le proprietà di Aragonite.

4. Differenze di temperatura non sono la sola causa del dimorfismo del carbonato di calcio.

Tali conclusioni sono d'accordo colla paragenesi del carbonato di calcio nelle località ove s'incontra quella sostanza minerale, si fu anzi lo studio dei rapporti paragenesici del Calcare e della Aragonite che indusse l'autore a ricercarne le cause. Le sue osservazioni verrebbero del resto a giustificare l'ipotesi di *Stromeyer*, che cioè la maggior parte delle Aragoniti debba la forma trimetrica alla presenza del carbonato di stronzio, ed a constatare una scoperta del Becquerel, il quale ottenne cristalli di Aragonite da soluzioni *fredde* di carbonato di calcio e gesso.

G. ROSE — Ueber den Zusammenhang..... Delle relazioni tra forma emiedrica e proprietà termoelettriche della Pirite e della Cobaltina. (Monatsbericht der K. Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. 8°. Seduta del 2 giugno 1870).

La Pirite  $(FeS_3)$  e la Colbaltina (CoSAs) cristallizzano in forme emiedriche a facce parallele spettanti al sistema monometrico. Egli è un fatto assai singolare che, se nei minerali emiedrici a facce inclinate, come la Boracite, la Tetraedrite e la Blenda, s'incontrano frequentemente cristalli presentati or l'una (positiva) or l'altra (negativa) delle due forme emiedriche di diversa posizione derivate dallo stesso solido oloedrico, ciò non si osserva nei minerali che svelano emiedria a facce parallele. Infatti, finora non furono descritti che pochissimi cristalli di Perite con forme emiedriche di posizione negativa. Ora il *Rose* dimostra dipendere tale sorprendente fatto unicamente dalla difficoltà incontrata dai mineralisti nella distinzione di forme positive e negative.

L'aspetto fisico, la diversa estensione delle facce, le impronte prodotte dalla azione corrosiva di certi acidi, e simili fenomeni che servono per altri minerali emiedrici a distinguere gli individui di posizione positiva e negativa, non valsero ad ottenere lo stesso risultato per la Piríte e la Cobaltina. Eppure, una volta constatata

12

l'esistenza di forme di ambedue le posizioni, è importante trovar modo di riconoscerle anche quando non siano fra di loro combinate.

A conseguire tale scopo furono rivolte le ricerche del Rose. Si sa che Hankel (Annali del Poggendorff. 8º. 1844. vol. 62, p. 197) e, più tardi, Marbach (Comptes Rendus de l'Acad. de Paris. 4º. 1857. t. 45, p. 707) hanno osservato che i cristalli di Pirite e Cobaltina possono dividersi, secondo le loro proprietà termoelettriche, in due categorie d'individui, gli uni positivi, gli altri negativi; ed è nella convinzione che tal fatto debba essere in relazione colla emiedria dei sovraccennati minerali, che il Rose, unitamente a P. Groth, riprese gli studii già altra volta allo stesso scopo incominciati ma rimasti senza soddisfacente risultato. Ora però le sue indagini hanno condotto l'autore a stabilire, che i cristalli di Pirite e Cobaltina con certezza possono distinguersi in individui di prima e seconda posizione di cui gli uni positivi, gli altri negativi, in altre parole, che le proprietà termoelettriche della Pirite e della Cobaltina sono in intima relazione coll'emiedria dei cristalli. Non possiamo in questo luogo, indicare tutte le numerevoli osservazioni dall'autore instituite sui 179 cristalli di Pirite e 19 di Cobaltina che erano a sua disposizione; ci limitiamo ad accennare brevemente i più importanti risultamenti ottenuti.

Pirite. Il cubo è più frequente nei cristalli positivi. l'ottaedro in quelli negativi; il rombododecaedro fu osservato una volta soltanto, ed allora in cristalli positivi; l'icositetraedro 211 si trova per lo più in cristalli negativi; il pentagonododecaedro  $\pi$  240 s'incontra con uguale frequenza in cristalli positivi e negativi; l'emiesaciossaedro a facce parallele  $\pi$  321 è caratteristica per gli individui positivi,  $\pi$  421 per quelli negativi. Non solo il carattere delle combinazioni, ma anche l'aspetto fisico delle facce pare sia in relazione colle proprietà termoelettriche, ed il *Rose* fece gran numero di interessanti osservazioni relative a tali fenomeni.

Cristalli gemini sono assai più frequenti di quel che finora si credesse. Il Rose distingue:

1. Gemini in cui ambedue gli individui sono di ugual natura termoelettrica.

a. Gemini positivi. b. Gemini negativi.

2. Gemini composti d'individui di opposta natura termoelettrica, l'uno positivo, l'altro negativo.

a. Individui in posizione geminata.

b. Individui in posizioue parallela (i cristalli in cui si trovano combinate forme di prima e seconda posizione).

90

Cobaltina. Nei cristalli positivi di Tunaberg e di Skutterud domina il cubo, in quelli negativi invece l'ottaedro, talvolta combinato col pentagonododecaedro  $\pi$  410, il quale è caratteristico per gli individui negativi. Geminati non si osservarono.

Le indagini del *Rose* constatano del resto le vedute teoriche del *Naumann* il quale suppone che, nelle combinazioni di forme emiedriche ed oloedriche, queste ultime sono soltanto apparentemente oloedriche, in realtà però debbono considerarsi quali forme emiedriche. Infatti i cristalli cubici, ottaedrici ecc. sono ora positivi ora negativi rispetto alle loro proprietà termoelettriche.

A. D'ACCHIARDI — Sopra alcuni minerali dell' Elba. Pisc 1870, 8°. 15 pag. (dal nuovo Cimento Ser. II, Vol. III, febbraro 1870). — Osservazioni attorno alle forme cristalline del Quarzo di San Piero in Campo, della Wollastonite, del Berillo, Epidoto, della Lepidolite, Tormalina, Ilvaite e dell'Ortosio.

G. v. RATH — Geognostische mineralogische Fragmente aus Italien. Parte III. L'isola d' Elba. (Zeitschrift der deutschen geol. Gesellschaft. 8°. Berlino 1870, Vol. XXII. fasc. 3°, p. 591).

L'autore riferisce intorno alle forme cristalline del Quarzo del Colle di Palombaia, dei minerali del granito di S. Piero (Feldespato, Albite, Quarzo. Lepidolite, Granato, Berillo, Tormalina, Petalite Castore, Polluce, Cassiterite, Pirrite?), della Pirite, Ilvaite, Ematite ecc.

G. v. RATH — Mineralogische Mittheilungen. (Cont. VIII). (Annali del Poggendorff, 8°. Vol. 138, p. 449 e p. 515).

L'ottava continuazione delle Note Mineralogiche tratta specialmente delle forme cristalline di parecchi minerali del Mte. Somma, di cui alcuni scoperti recentemente dallo stesso autore. Vi troviamo interessanti articoli relativi ai gemini dell'Anortite, all'Oligoclasia, alla Wollastonite, al Lapis Lazuli, all'Ortite, alla Humite ed ai geminati polisintetici di Feldspato.

# SOMMARIO DI GIORNALI

officia e

## Annalen der Chemie und Pharmacie

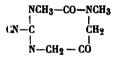
#### t. CLVI, fasc. di gennaio 1871.

ROSENGARTEN E STRECKER-Sulla decomposizione della caffeidina per mezzo dell'idrato baritico; p. 4.

Strecker aveva trovato prima, che la caffeina trattata coll'idrato baritico fornisce una base detta caffeidina  $C_7H_{12}N_4O$ . Più tardi Schultzen sottomise la caffeidina al l'azione del medesimo agente ed ottenne del carbonato baritico, dell'ammoniaca, della metilamina, del forniato baritico ed un corpo cristallino  $C_3H_7NO_2$ . Gli autori ripetendo le esperienze di Schultzen ne confermano i risultati e dimostrano, che il corpo  $C_3H_7NO_2$  non è altro che la sarcosina:

#### CH2.NHCH3 CO.OH

In conseguenza si potrebbe esprimere la caffeina colla seguente formola razionale:



R. MESSEL-Composti ossetilici della stricnina (1); p. 7.

Come la trimetilamina secondo Wurtz, così pure la stricnina si combina direttamente colla cloridrina d'etilene e produce

#### { CH2.OH { CH2.N(C21H22NO2)Cl

(1) L'autore, come molti altri scrittori tedeschi, adopera qui la parola « ossetile » per esprimere il residuo monovalente del glicole, a cui OH è stato tolto, cioè

ossia l'etile, nel quale H è stato sostituito dall'ossidrile.

A. L.

L'autore ha preparato per mezzo di questo cloruro vari altri sali ed anche la base libera, cioè l'idrato d'ossetilstricnina. Il cloruro amministrato per iniezione sottocutanea reagisce specialmente sui nervi motori distruggendo la motilità.

#### R. MESSEL-Sull' acido solfomaleico, p. 15.

L'acido maleico bollito col solfito potassico vi si combina direttamente. Saturando il prodotto con varie basi, sia direttamente, sia indirettamente, l'autore ha preparato un certo numero di solfomaleati. L'acido solfomaleico è un corpo cristallino. Fondendolo con potassa si ottiene dell'acido fumarico. L'autore compara l'acido solfamaleico coll'acido solfosuccinico e conclude, che gli acidi solfomaleico, solfofumarico e solfosuccinico sono identici e vengono espressi dalla formola

# CO.OH CH<sub>2</sub> CH.SO<sub>2</sub>.OH CO.OH

E. SCHAAL-Di alcuni derivati dell'acido aspartico, p. 24.

L'autore riusci a preparare l'asparagina facendo agire l'ammoniaca sull'etere acido dell'acido aspartico. L'asparagina scaldata fortemente con HCl fornisce dei prodotti di condensazione derivanti da più molecole d'acido aspartico con eliminazione d'acqua. T. WIBLAND-Sull'acido solfopirotartarico, p. 34.

I tre acidi isomerici, l'acido itaconico, citraconico e mesaconico si combinano direttamente col solfito potassico e danno, a quanto pare, il medesimo prodotto. L'acido così ottenuto, messo in libertà, vien espresso da

e si può considerare come acido pirotartarico, in cui H è sostituito da SO<sub>2</sub>.OH. Questo corpo fuso colla potassa, cambia a quanto pare SO<sub>2</sub>.OH contro OH e genera un acido ossipirotartarico, identico oppur isomerico con quello ottenuto da Simpson.

L. MEDICUS-Composti di amidi con alcune aldeidi, p. 44.

L'aldeide enantica preparata colla distillazione dell'olio di ricino si combina colla benzamide secondo l'equazione:

# $C_6H_{13}$ .CH.O+2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.NH<sub>2</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>.CH(NH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O

La nitrobenzamide agisce come la benzamide e da un prodotto nitrato corrispondente. L'uno e l'altro composto sono corpi cristallini e neutri.

L'ossamide non agisce sull'essenza di mandorle amare. Indirettamente però si raggiunge lo scopo adoperando l'ossamato d'etile invece dell'ossamide. Con eliminazione d'acqua e d'ossalato d'etile ottiensi la benzilidenossamide  $C_6H_5$ .CH(NH)<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, corpo cristallino solubile nell'acqua e nell'alcole. L'autore considera come procrietà generale delle aldeidi di combinarsi colle amidi e formare dei composti neutri, con eliminazione d'acqua.

W. THOMSON-Sulla dimensione degli atomi, p. 54. (Tolto dal Giornale Nature, N° 22, March 1870, in Silliman's American Journal of Science and Arts (2), L, 38)

Già Canchy aveva enunziato, che la sfera d'azione molecolare in corpi trasparenti liquidi o solidi è comparabile alla lunghezza delle onde luminose.

L'autore cerca a dimostrare con una serie di ragionanienti, i quali non si possono rendere intelligibili in poche parole, che le ultime particelle della materia non sono infinitamente piccole, ma hanno delle dimensioni, che si possano rinchiudere in certi limiti. Dalle ricerche di Joule, Maxwell e Clausius risulta, che nell'aria a temperatura e pressione ordinaria la via percorsa da una molecola fin al suo urto con una

altra molecola misura in media-----------di centimetro. Chiamiamo ora la metà della

media distanza minima dei centri di due molecole, nel momento che si urtano, radio della molecola, allora risulta, che il diametro d'una molecola di gas non può es-

ser inferiore a \_\_\_\_\_\_ di centim. ed il numero delle molecole in un c. c. di gas

non può essere maggiore di  $6 \times 10^{21}$ . In un corpo liquido o solido il numero delle molecole contenute in un c. c. può essere da  $3 \times 10^{24}$  a  $10^{26}$ . In generale si può conchiudere con un alto grado di probabilità, che nei corpi liquidi o solidi la distanza media tra i centri delle molecole deve essere più piccola d'un centomilionesimo e più grande d'un duemilamillonesimo di centimetro.

K. KRAUT-Sui composti dell'acetopiperidina, p. 66.

Trattando una soluzione acquosa di piperidina coll'acido monocloracetico, si ottiene del cloridrato di piperidina ed un composto nuovo, che l'autore chiama idrato d'acetopiperidinio:

# $2(C_{5}H_{10}HN)+CH_{2}CI.CO.OH+H_{2}O=C_{5}H_{10}H.CH_{2}COOH.N.OH+C_{5}H_{10}HN.HCI$

Il nuovo composto è un corpo cristallizzato di reazione neutra e si combina tanto con ossidi metallici, quanto con acidi e con sali. L'autore descrive alcuni di tali composti.

H. SAINTE-CLAIRE DEVILLR—Dell'azione dell'acqua sul ferro e dell'idrogeno sull' ossido di ferro, p. 71. (Tolto dai Compt. rend. LXX, p. 4405, p. 4204 e LXXI p. 30).

Quando in un apparecchio vuoto d'aria si sottopone il ferro, mantenuto ad una temperatura invariabile durante l'esperienza, all'azione del vapor d'acqua di tensione conosciuta, la decomposizione dell'acqua progredisce finchè la tensione dell'idrogeno sviluppato acquista un certo valore costante, il quale dipende dalla temperatura del ferro. In conseguenza, quando si aumenta la pressione nell'apparecchio per l'introduzione d'un po' d'idrogeno libero,-quest' idrogeno sparisce reagendo sull'ossido di ferro e condensandosi sotto forma d'acqua, e la pressione va diminuendo fin a raggiungere quella corrispondente alla temperatura del ferro. Inversamente togliendo parte dell'idrogeno, che riempe l'apparecchio, diminuendo dunque la pressione,—il ferro reagisce su nuova quantità di vapor d'acqua e mette in libertà tant'idrogeno, quanto basta per ristabilire la pressione normale.—La quantità del ferro presente non vi esercita influenza.—L'autore ha sottoposto il ferro nel corso delle sue esperienze a varie temperature tra 200° e 1600° ed ho trovato, che la tensione dell'idrogeno libero diminuisce coll'elevazione della temperatura; se ne può conchiudere con probabilità, che ad una temperatura più elevata ancora, il ferro non scomporrebbe più l'acqua affatto. Anche a 500° il ferro agisce sul vapor d'acqua, ma assai lentamente. L'azione in generale si compie più rapidamente, quanto più alla è la temperatura.

Facendo crescere la tensione del vapor d'acqua da quella di 0° a quella, che corrisponde alla temperatura dell'ambiente, si trova, che restando costante la temperatura del ferro cresce la tensione dell'idrogeno, e quest'accrescimento è specialmente notevole per le temperature relativamente poco elevate del ferro.

li risultato è completamente identico, sia che si faccia agire vapor d'acqua sul ferro, ossia idrogeno sull'ossido di ferro.

Per l'ossido di ferro ottenuto dall'azione del ferro sul vapor d'acqua a  $440^{\circ}$  fu trowata la composizione  $Fe_4O_5$ .

# HOBHN & REICHARDT-Preparazione e composizione dell'iosciamina, p. 98.

Gli autori estraggono prima l'olio grasso (26 p. c.) dal seme di giusquiano e poi d'alcaloide per mezzo dell'alcole acidulato con acido solforico. La quantità d'iosciamina finalmente ottenuta corrispose a 0,045 p. c. del seme. L'iosciamina è un corpo cristallino solubile nell'acqua, alcole, etere, cloroformio, benzina, fusibile a 90°, della composizione  $C_{30}H_{23}NO_6$  (p°r H=4, C=6, 0=8). Gli autori ne descrivono alcuni sali. Bollita con acqua baritica, l'iosciamina si scompone in acido ioscinico  $C_{18}H_{10}O_6$  fusibile a 404-103°, ed in una base cristallina la ioscina  $C_{12}H_{13}N$ .

M. BERTHELOT-Sull'azione del fenole sull'ammoniaca, p. 109. (Tolto da l Bull. de la soc. chim. de Paris, N. S. XIII, 314).

Il fenole saturato d'ammoniaca e scaldato a 280°-360°, oppure scaldato con cloridrato o iodidrato d'ammoniaca, non produce anilina. Inversamente l'anilina scaldata con 10 p. d'acqua a 310° non dà fenole.

WÖHLER—Apparecchio per mostrare nei corsi di chimica la formazione dell'acqua, p. 111.

Si fa braciare una fiamma d'idrogeno secca sotto un imbuto, che sta in comunicazione con un aspiratore. Tra l'imbuto e l'aspiratore si trova un recipiente destinato a raccogliere l'acqua formatasi. Lo stesso apparecchio, che l. c. è rappresentato da una figura, può servire con leggere modificazioni per mostrare i prodotti della combustione del gas illuminante o dell'ossido di carbonio.

I. PERSONNE-Trasformazione del clorale in aldeide per sostituzione inversa, p. 113. (Tolto dai Compt. rend- LXXI, 227).

Trattando la soluzione acquosa di clorale con zinco ed un acido, si ottiene dell'aldeide e le sue modificazioni polimeriche. L'autore ha preparato innoltre un composto di clorale con ammoniaca  $C_2HCl_3OH_3N$  (corrispondente all'aldeidato d'ammoniaca), il quale con acido solforico rigenera il clorale, si scompone con acqua in cloroformio e formiato ammoniaco.

Quando per l'azione dell'ammoniaca sul clorale la massa si scalda, si ottiene oltre il detto composto ancora del cloroformio e della formamide.

W. H. PERKIN—Su alcuni derivati bromurati della cumarina, p. 115. (Tolto dal Journal of the Chem. Soc. (1) VIII, 368).

La cumarina ed il bromo adoperati in soluzione nel CS<sub>2</sub> si combinano direttamente e formano  $C_9H_6O_2Br_3$ , corpo cristallino, che facilmente si scompone e che è isomerico coll'anidride dibromomelilotica. Scaldando il miscuglio di cumarina, bromo e solfuro di carbonio a 140° si ottiene la dibromocumarina  $C_9H_4Br_2O_2$  fusibile a 174°, ed una piccola quantità di monobromocumarina,  $C_9H_5BrO_2$ , che fonde a 100°.

E. LINNEMANN-Notizie preliminari, p. 119.

L'autore annunzia i seguenti risultati, senza comunicare i dettagli del suo lavoro: 1) Il formiato calcico dà alla distillazione secca dell'aldeide formica, che è stata trasformata in alcole metitico, ioduro e benzoato di metile (1).

2) L'ioduro d'isobutile (di fermentazione) trattato col cloruro d'iodo si trasforma in cloruro dell'alcole butilico terziario.

3) Il bromuro di propile normale bromurato è identico col bromuro di propilene.

4) Il bromuro di propilene, il metilcloracetole ed il monocloropilene trattati con acqua generano dell'acetone e degli acidi aloidi.

5) il bromuro di propilene dà coll'acido iodidrico dell'ioduro d'isopropile; il metilcloracetole dà dell'acetone.

6) Il bromuro di propilene viene trasformato in propilene dell'idrogeno nascente,

(1) Anche io insieme a Rossi abbiamo ottenuto, già qualche tempo fa, il medesimo risultato, che serve di supplimento ai nostri lavori sulla sintesi degli alcoli normali e ne abbiamo fatto comunicazione all'accademia delle scienze di Vienna nella seduta del 19 gennaro. AD. LIEBEN. sia in soluzione acida, sia in soluzione alcalina; il metilcloracetole invece non ne viene alterato.

7) Il bromuro di propilene monobromurato si trasforma per l'idrogeno (in soluzione acida) in propilene bromurato; il tribromuro d'allile dà coll'idrogeno del propilene, coll'acido iodidrico dell'ioduro di isopropile.

8) Il bromuro d'isobutile bromurato è identico col bromuro di butilene (dall'alcole isobutilico).

9) L'autore si occupa di simili esperienze relative al cloruro di propilene, propilene monoclorurato, bromuro di butile normale bromurato, bromuro di butilene (dall'alcole butilico normale).

10) L'acido isobutirico è stato trasformato in aldeide ed in alcole isobutilico.

# Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft su Berlin.

Anno IV, 1871, fasc. 1º, 2º e 3º.

A. MUELLER-Fornello di combustione per le analisi organiche; p. 4.
 ADOR E V. MEYER-Sull'acido solfoanilico; p. 5.

L'acido solfoanilico  $C_6H_{4}^{A\,ZH_2}$ era stato trasformato da Schmitt in diazoderivato

 $C_{6}H_{4} \left\{ \begin{array}{l} Az = Az \\ SO_{3} \end{array} \right\}; \text{ Meyer (Annalen der Chemie und Pharmacie, CXXX, p. 291) trattando quest'ultimo con HBr aveva ottenuto un acido bromobenzolsolforico C_{6}H_{4} \frac{Br}{SO_{3}H_{*}}$ il

чест при стание и стание и стание с

cui sale potassico per la distallazione con CyK e scomposizione del prodotto con potassa, gli aveva fornito acido tereftalico. Gli autori in questa memoria mostrano che

lo stesso acido  $C_6H_{4}^{Br}_{SO_3H}$  fuso con la potassa dà resorcina  $C_6H_{4}^{OH}_{OH}$ , ed ammettono perciò ch'esso sia identico a quello preparato da Couper per l'azione dell'acido solforico sulla bromobenzina, sebbene questo cristallizzi bene, mentre quello derivato dall'acido solfoanilico non abbiano potuto averlo cristallizzato. Da queste esperienze credono inoltre poter dedurre che l'acido solfoanilico, il diazosolfobenzenico, il bromobenzolsolforico, il tereftalico e la resorcina appartengono alla stessa serie dei prodotti bisostituiti della benzina e precisamente a quella dove sono sostituiti gli atomi d'idrogeno che occupano i porti 1,4 se si ammette per la costituzione della benzina la bella ipotesi di Kekulé.

3. WOELHER. — Una esperienza di corso per l'illustrazione della diffusione (con Ag.); p. 10.

4. F. KESSLER-Sul dosamento del fosforo nel ferro nell'acciajo e nella ghisa, p. 11.

Si trattano alcuni grammi della sostanza con AzHO<sub>3</sub> diluito, si svapora a secchezza, si calcina, si scioglie in HCl, si riduce con H<sub>2</sub>S, si precipita con ferrocianuro potassico, ed il friltrato si tratta con solfato magnesico ed ammoniaca; il precipitato di fosfato ammonicomagnesico si purifica sciogliendolo in AzHO<sub>3</sub>, filtrando e riprecipitando con AzH<sub>3</sub>; poi si calcina e si pesa come pirofosfato: 1 decigrammo di questo corrisponde ad 1 per cento di fosforo nel ferro.

5. C. SCHULTZ-SELLACK— Sulla basicità dell'ossido di uranio, dell'acido molibdico, del borico e del nitroso, p. 12.

L'autore ha ottenuto i seguenti solfati per mezzo dell'ossido di uranio:

 $(VO)_2SO_4$ . HVOSO<sub>4</sub>,  $(UO)_2SO_4 + SO_3$ 



Ha pure ottenuto svaporando la soluzione di acido molibdico nell'acido solforico un solfato di acido molibdico (MoO)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; ed operando in modo analogo con l'acido borico e l'acido solforico fumante ha preparato un solfato di acido borico.

#### $2(HBoOSO_4)+SO_3$ .

Riusci anche a preparare un solfato di antimonio  $Sb_2(SO_4)_3$  ed un solfato di bismuto  $Bi_2(SO_4)_3$ .

L'analogia tra questi composti, e gli altri conosciuti dell'acido nitroso, si scorge dal seguente prospetto:

> (U0)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HUOSO<sub>4</sub>, (U0)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+SO<sub>3</sub> (MoO)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, - - -- HAZOSO<sub>4</sub>, (AzO)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+SO<sub>3</sub> - - 2(HBO)SO<sub>4</sub>+SO<sub>3</sub>

6. F. HOPPE-SEYLER—Sulla formazione della pirocatechina dagli idrati di carbone e specialmente dal celluloso, p. 15.

Carta, amido, zuccheri ecc. con acqua in tubi chiusi a 200-280º danno piccole quantità di pirocatechina. La distillazione secca non da nulla.

7. A. LADENBURG-Sullo stagno-trietilfenile, p. 17.

Joduro di stagno trietile, bromobenzina e sodio in presenza di etere danno

$$Sn(C_2H_5)_3C_6H_5$$

liquido bollente a 254°, del p. s. a O° di 1,2639. Con l'iodio si scompone secondo l'equazione:

•  $Sn(C_2H_5)_3C_6H_5+I_2=Sn(C_2H_5)_3I+C_6H_5I$ 

Col percloruro di stagno sembra che faccia la seguente reazione:

 $Sn(C_2H_5)_3C_6H_5 + SnCl_4 = Sn(O_7H_5)_2Cl_2 + Sn(C_2H_5)(C_6H_5)Cl_2$ 

8. A. LADENBURG-Alcune reazioni dello stagno-trietile, p. 19.

Con una soluzione alcolica di sublimato si ha un precipitato di  $Hg_2Cl_2$  e in seguito riduzione di Hg.

Con l'ioduro di etile in tubi chiusi a 220° fa la seguente reazione:

 $Sn_2(C_2H_5)_6 + 2C_2H_5I = 2Sn(C_2H_5)_3I + (C_2H_5)_2.$ 

Con l'acido cloroacetico:

 $Sn_2(C_2H_5)_6 + 2CH_2ClCO_2H = 2Sn(C_2H_5)_2Cl_2 + 2CO_2 + (CH_3)_2 + (C_2H_5)_2.$ 

Con l'etere cloroacetico in tubi chiusi a 250° si formano gas carburati e cloruro di stagno-trietile.

9. V. RICHTER-Ricerche sull'azione del cianuro di potassio sopra la bromonitrobenzina, p. 21.

Scaldando  $C_6H_{4AZO_2}^{Br}$  con soluzione alcolica di cianuro potassico a 180.200°, si forma

carbonato ammonico ed ammoniaca, ed un acido che contiene bromo ma punto il gruppo  $AzO_2$  e che non è stato ottenuto allo stato puro,

10. A. NAUMANN-Sulla legge di Avogadro (Vedi p. 64) p. 22.



13

11. L. MEYER-Sulla ipolesi di Avogadro (Vedi p. 64) p. 25.

12. P. WESELSKY-Nuovi derivati della resorcina, p. 32.

Per l'azione dell'acido nitroso sulla resorcina si ottiene una sostanza azotata alla cui formazione sembrano partecipare 3 mol. di resorcina ed 1 mol. di  $Az_2O_3$ : questo composto forma cristalli rosso granato e la sua soluzione alcolica è rosso porpora.

13. FR. SCHULZE-Azione del solfo sulla benzina, p. 33.

Scaldando queste due sostanze in tubi chiusi ad una temperatura di  $400 \circ 500^\circ$ , si forma una sostanza che cristallizza in lunghi agbi dalla sua soluzione nell'alcool.

14. C. GRAEBE-Sopra una nuova classe di alcooli, p. 34.

Trattando con cloro a caldo l'acetilbenzina (acetofenone)  $C_6H_5COCH_3$  si forma un prodotto clorurato  $C_6H_5COCH_2$ Cl, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool e nell'etere, il quale si fonde a 41° e bolle a 246°: questo cloruro trattato con l'acetato potassico dà un acetato  $C_6H_5COCH_2(OC_2H_3O)$  cristallizzabile in tavole rombiche, fusibili a 44°.

Soponificando quest'etere si ottiene l'alcool acetilbenzinico  $C_6H_5COCH_2OII$ , il quale è stato poco studiato.

15. I. KACHLER-Sull'essenza azzurra di camomilla, p. 36.

16. C. W. BLOMSTRAND-Sulle ammoniache metalliche o metallammine, p. 40.

17. L. MEYER-Sull'isomorfismo del nitrato di soda col carbonato di calce, p. 53.

Un cristallo di spato d'Islanda cresce in una soluzione di nitrato sodico.

18. TOLLENS-Corrispondenza di Gottinga.

Relazione sommaria sopra 27 lavori fatti nel 1870 nel laboratorio di Gottinga, p. 53. 19. O. MEISTER—Corrispondenza di Zurigo, p. 61.

Bolley e Tuchschmid. Trattando il mononitroantracetene  $C_{14}H_9AzO_2$  con zinco e soluzione di potassa si ottiene azossiantracene  $C_{14}H_9Az>O$ ; esso si fonde a 275° e

bollito con l'acido solforico concentrato dà un solfoacido solubile.

Il mono e il binitroantracene danno prodotti amidati per la riduzione con zinco e HCl.

Abeljaz. Trattando l'etere biclorurato di Lieben con percloruro di fosforo si produce cloruro di etile, si sviluppa HCl, si forma PhCl<sub>3</sub> ed una sostanza oleosa clorurata che pel trattamento coll'ossido di argento dà acido glicolico, ed ossidata all'aria acido monocloroacetico; sembra perciò aldeide monoclorurata. L'autore cercò di preparare in grande quantità quest'ultimo corpo trattando l'etere biclorurato con acqua a 170°; ottenne però una sostanza che ossidata con Ag<sub>2</sub>O fornì acido glicolico ed ossidata all'aria fornì acido glicolico e monocloroacetico, e che considera perciò come un miscuglio di monocloroaldeide e di ossaldeide (sconoscinta). Lieben aveva assegnato atl'etere biclorurato la formola di costituzione  $CH_3.CCl_2.O.C_2H_5$ ; l'autore crede più conveniente quella:  $CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5$ .

Wislicenus. Avendo per l'azione dell'acido nitrico sopra un miscuglio di AgI e di argento in polvere ripreparato il composto Ag<sub>2</sub>IAzO<sub>3</sub> emette l'opinione che l'argento col peso atomico 408 sia bivalente e che i composti in cui esso sembra monovalente contengano Ag<sub>2</sub> come quelli ramosi Cu<sub>2</sub>. Mettendo in evidenza le analogie dei composti di argento con quelli ramosi fa osservare che il sottossido di argento Ag<sub>4</sub>O ha il suo analogo nell'ossido Cu<sub>4</sub>O scoperto da H. Rose, ed assegna all'uno e all'altro la costituzione seguente:

$$\begin{array}{ccc} Ag - Ag \\ I \\ Ag - Ag \end{array} > 0 \qquad \begin{array}{ccc} Cu - Cu \\ I \\ Cu - Cu \end{array} > 0 \quad (1).$$

(1) Se mantenendo Ag=108, nei sali di argento si ammette sempre  $Ag_2$  bivalente in modo che il nitrato sia  $Ag_2 \begin{cases} AzO_3 \\ AzO_3 \end{cases}$  ed il cloruro  $Ag_2Cl_2$ , bisogna per i moltiplici casi di isomorfismo ammettere che anche nei sali di sodio siavi sempre Nag e che percio 20. GERSTL - Corrispondenza di Londra, p. 65.

Perkin - Derivati della cumarina.

Per l'azione del bromo sulla cumarina l'autore aveva già ottenuto un bibromuro  $C_{9}H_{6}O_{2}Br_{2}$  e la cumarina mono e bibromurata (vedi p. 195). Ottiene ora degli isomeri di questi due ultimi composti partendo dai derivati dell'idruro di salicile mono e bibromutato e trattandoli con l'anidride acetica, per una reazione del tutto simile a quella che fornisce la cumarina partendo dal composto sodico dell'idruro di salicile.

La *cmonobromo-cumarina*  $C_9H_5BrO_2$  cristallizza dall'alcool in prismi rombici, e si fonde a 160°, cioè 30° al di sopra della *amonobromocumarina*. La  $\beta$ dibromocumarina si fonde a 176° ed è appena solubile nell'alcool.

Prepara inoltre i seguenti derivati clorurati:

Bicloruro di cumarina C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> trattando col cloro una soluzione di cumarina nel cloriformio.

Monoclorocumarina  $C_9H_5ClO_2$  distillando la cumarina con PhCl<sub>5</sub>, o scomponendo con la potassa il bicloruro; è mediocremente solubile nell'alcool, un poco nell'acqua e si fonde a 122-123°; è un isomero della sostanza ottenuta da Baescke coll'idruro di clorosalicile.

Tetraclorocumarina  $C_9H_2Cl_4O_2$ ; si ottiene per l'azione del cloro, in presenza dell'iodio, sopra una soluzione di cumarina in  $CCl_4$ ; si fonde a 144-145° ed è difficilmente solubile nell'alcool.

Facendo bollire l'amonobromocumarina o l'amonoclorocumarina con potassa e trattando il prodotto con HCl, si precipita un acido della formola  $C_9H_6O_3$ , facilmente solubile nell'alcool, e fusibile a 192-193°. Perkin lo chiama acido cumarilico. Operando in modo simile con l'abibromocumarina si ottiene l'acido bromocumarilico  $C_9H_5BrO_2$  fusibile a 250°.

Riscaldando al b. m. la cumarina con l'acido solforico fumante si ottiene l'acido sulfocumarilico  $C_9H_6O_3SO_3$ , il cui sale di bario è solubile nell'acqua e cristallizzabile : quest'acido è monobasico. Se il miscuglio di cumarina con acido solforico si scalda sino a 160° si ottiene contemporaneamente l'acido disolfocumarilico  $C_9H_6O_22SO_3$ , il cui sale di bario è insolubile nell'acqua.

Debus - Sulla costituzione dell'acido gliossilico.

L'A. mostra che questo acido deve essere scritto  $C_2H_2O_3$  e non  $C_2H_4O_4$ , e lo considera come l'aldeide dell'acido ossalico, portando fra le altre ragioni in appoggio di tale opinione il comportamento coi bisolfiti con cui si combina. Odling è della medesima opinione, mostrando aver l'acido gliossilico i caratteri di un'aldeide avendo la proprietà di combinarsi con una molecola di acqua, o di ammoniaca o di cloruro etilico. Perkin difende la formola  $C_2H_4O_4$  portando fra gli altri argomenti il modo di comportarsi col pentabromuro di fosforo; in luogo di perdere  $H_2O$  e convertirsi in CO prende 3 at. di bromo.

21. C. W. BLOMSTAND - Corrispondenza di Lund del 9 gennaro, p. 70.

P. F. Cleve — Ricerche sulle basi del platino.

22. F. MOHR — Sulla dimostrazione matematica della legge di Avogadro (vedi p. 69), p. 78.

23. F. MOHR — Sulla diversa conducibilità dei gaz per il calore, (vedi p. 71), p. 85.
24. H. VOGEL — Sulla sensibilità del ferricianuro potassico alla luce, p. 90.

È noto che una soluzione di prussiato rosso si scompone spontaneamente in prussiato giallo con un deposito bleu. L'autore mostra che questa decomposizione è dovuta alla luce; però non ha luogo con la luce gialla.

l'azotato sodico sia  $Na_2Az_2O_6$ ... Allora se si vuol dare valore all'isomorfismo dell'azotalo sodico col carbonato calcico bisogna dare a quest'ultimo la formola  $Ca_2C_2O_6$ .

Per altra via il Kekule ha creduto probabile quest'ultima formula, volendo egli dare al carbonalo ferroso la formula  $Fe_2C_2O_6$  ha dovuto dare al carbonato calcico simile costituzione cioè  $Ca_2C_2O_6$ . 25. V. WARTHA - Esperienze di corso, p. 91.

26. E. SOMMARUGA – Sull'acido naftilpurpurico ed i suoi derivati, p. 96.

Hlasiwetz aveva mostrato che il binitronaftol ed il CyK forniscono un acido naftilpurpurico ed un corpo bleu simile all'indago.

L'autore mostra che operando in soluzione alcolica si forma solamente il sale dell'acido naftilpurpurico ed esprime così la reazione :

$$C_{10}H_6(AzO_2)_2O + 2CAzH + H_2O = C_{11}H_7AzO_4 + CO_2 + AzH_3$$

mentre l'altra sostanza a cui dà il nome di « Indophan » si forma operando in soluzione acquosa.

I sali dell'acido naftilpurpurico ossidati con AzHO<sub>3</sub> danno un miscuglio di mono e binitronaftol; trattati con potassa a caldo danno acido emimellitico, ftalico e benzoico.

L'indophan è insolubile nell'acqua, nell'etere, nella benzina ecc.; si scioglie in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; esso è prodotto dall'acido naftilporpurico per la seguente equazione:

27. AD. CLAUS B W. KRALL — Azione del cloruro di solfo sull'anilina in presenza del solfuro di carbonio, p. 99.

La reazione si compie in due fasi che possono esprimersi colle seguenti equazioni :

1. 4(C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> Az) + anilina	2SCl - cloruro di solfo	+ CS <sub>2</sub> == solfuro di carbonio	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> Az <sub>2</sub> S solfocarboa- nilide	+ 2(C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> A) claridato d anilin	li solfo	35
2. (C13H12Az2S) solfocaboa nilide	+ 2SC cloru di soli	o trife		C7H5AzS + olfocianuro- fenico	нсі +	35

28. L. HENRY — Ricerche sui derivati eterei degli alcoli e degli acidi poliatomici, 6<sup>a</sup> parte, p. 101.

Trattando con PhCl<sub>5</sub> l'alcoolato di clorale C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>HOC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O si forma un composto

liquido che bolle a 188°, insolubile nell'acqua, del peso specifico a 15° di 1.4211 e che fornisce cloroformio per l'azione della potassa. Questa reazione mostra che l'alcoolato di cloral è l'etere monoetilico del glicol etilidenico triclorurato :

29. G. ROSE - Sull'isomorfismo dello spato d'islanda col nitrato sodico, p. 106.

Il fatto osservato da Meyer (p. 98), che un cristallo di spato d'islanda cresce in una soluzione di solfato sodico, era stato già osservato da Senarmont (*Comptes rendus*, 1854, t. 38, p. 105). Mitscherlich aveva fatto la stessa esperienza impiegando invece dello spato d'islanda la dolomite di Traversella.

Una esperienza simile può farsi con l'aragonite e il nitrato potassico che sono isomorfi; e poichè il nitrato potassico può anche cristallizzare nella forma dello spato d'islanda (Frankenheim, Annali di Paggendorff 1837, t. 43, p. 4) esso è isodimorfo col carbonato di calce.

٩

31. C. LIEBERMANN — Sopra un prodotto secondario della fabbricazione dell' alizarina, p. 108.

L'alizarina si ottiene fondendo con la potassa l'acido antrachinonsolforico; se l'azione della potassa non è molto spinta si forma pure una sostanza neutra, la quale si separa dall'alizarina per la sua solubilità nell'acqua di barite. L'analisi ha mostrato che

è monossiantrachinone  $C_{14}H_{70H}^{0}$ ; si trova costantemente in piccola quantità nell'allzarina commerciale.

32. C. SCHLTZ-SELLACK - Composti dell'anidride solforica, p. 109.

L'autore si occupa dell'esame dell'acido disolforico e dei seguenti suoi sali, ottenuti per l'azione dell'acido solforico fumante sopra i solfati:

Disolfato potassico  $K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + SO_3$ .

Disolfato acido potassico KHS207=KHS04+S03.

Disolfato argentico  $Ag_2S_2O_7 = Ag_2SO_4 + SO_3$ .

Disolfato baritico BaS<sub>2</sub>O<sub>7</sub>=BaSO<sub>4</sub>+SO<sub>3</sub>.

Ottiene inoltre per l'azione dell'acido solforico fumante sull'acido antimonioso e sull'ossido di antimonio i composti :

 $As_2(SO_4)+SO_3;$   $Sb_2(SO_4)_3+SO_3$ 

I cloruri metallici assorbiscono l'anidride solforica come aveva osservato H. Rose : l'autore ottiene i seguenti derivati :

 $NaCl(SO_3)_4$ ;  $KCl(SO_3)_8$ ;  $AgCl(SO_3)_4$ ;  $BaCl_2(SO_3)_2$ 

i quali pel riscaldamento sviluppano prima  $SO_3$  e poi cloro ed  $SO_2$  e restano solfati. I fluoruri, i bromuri, gli ioduri assorbono pure  $SO_3$ ; il cianuro di mercurio assorbe l'anidride solforica scomponendosi parzialmente.

Il nitrito potassico forma un composto KAZOSO<sub>4</sub>, il nitrato si comporta similmente. Il selenio in determinate condizioni forma un composto SeSO<sub>3</sub>, con l'iodio si ottiene 1<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, ma ha luogo contemporaneamente un'ossidazione parziale.

33. F. GUTZKOW — Sopra un nuovo processo per la separazione dell'oro dall'argento in grande, p. 114.

34. L. DARMSTAEDTER - Comunicazione preliminare, p. 117

Riscaldando bicromato potassico con 2 parti di AzHO3 concentrato, si ottengono pel raffreddamento cristalli rossi della formola:

35. M. BALLO - Sull'idrato di sol/uro di carbonio, p. 119.

Wartha (Berichte ecc. di Berlino, III, p. 80) aveva creduto che il corpo cristallizzato che si ottiene per lo svaporamento rapido del solfuro di carbonio fosse la modificazione solida di tal corpo. L'A. mostra che questo corpo non è altro che un idrato di solfuro di carbonio di composizione variabile già ottenuto da altri in simili condizioni.

36. E. L. NAYER — Comunicazione preliminare sull'azione del cloruro di zinco, dell'acido nitroso, del cloruro di calce e dell'acido cloridrico sulla morfina, e del cloruro di zinco sulla papaverina, p. 121.

1. Per l'azione del ZnCl<sub>2</sub> sulla morfina si ottiene apomorfina  $C_{17}H_{17}AzO_2$  ed un altro corpo ben cristallizzato insolubile nell'étere.

2. Per l'azione dell'acido nitroso la morfina fornisce una sostanza cristallizzata che

allo stato secco ha ha composizione  $C_{17}H_{18}(AzO)AzO_3$ ; i cristalli contengono  $H_{2}O$  che perdono a 125°: questa sostanza la indicheremo con A. Se si fa bollire con alcool si ottiene un corpo della formola ( $C_{17}H_{18}(AzO)AzO_3$ )2H<sub>2</sub>O. Se si fa bollire con acqua si sviluppa un gaz incolore e si producono due nuove sostanze una che resta in soluzione nell'acqua e non è stata bene esaminata, l'altra insolubile la cui analisi conduce alla formola  $C_{17}H_{18}AzO_4$ .

Trattando il corpo A con acido solforico diluito si sviluppano vapori rossi e si forma un altro derivato che contiene solfo e che seccato a 125° sembra avere la composizione espressa dalla formola.

#### 2(C17H19AZO3)H2SO4 0 2(C17H18AZO3)H2SO4

3. Trattando il cloridrato di morfina con cloruro di calce, si ha una sostanza insolubile negli acidi, e solubile nell'ammoniaca, nell'alcool e nell'etere della formola

# C17H16Cl3AzO10

4. Infine per l'azione del cloruro di zinco sulla papaverina  $C_{10}H_{22}AzO_4$  si ottiene una nuova base  $C_{40}H_{42}Az_2O_7$ .

37. B. GERSTL - Corrispondenza di Londra del 20 gennaro, p. 128.

H. E. Armstrong — Azione dell'acido solforico sugli alcaloidi naturali.

C. Ekin — Sull'origine dei nitrati nell'acqua potabile.

D. Howard — Sopra un nuovo alcaloide della cincona.

G o r e — Sul fluoruro di argento — Vedi in seguito il sommario dei giornali inglesi. Nella • Royal Instition • Odling fa una esposizione delle scoperte di Davy.

Gerstl osserva che le idee di Mendelejeff (Berichte ecc. di Berlino, III, p. 990) sopra un sistema naturale degli elementi erano gia state esposte dal Dr. Odling. nel Dictionnary of Chemistry di Watt all'articolo peso atomico.

38. F. WIBEL – Comunicazioni del latoratorio chimico del Ginnasio accademico di Amburgo, p. 138.

1. F. Wibel — Analisi di una coscia superiore subfossile di un bambino da 5 a 7 anni trovata in una fossa pagana presso Uhlsdof.

L'analisi diede: sostanze organiche 42,52 p. Ct; fosfato calcico con tracce di fosfato magnesico e di fluoruro di calcio 74,99 p. Ct; carbonato di calce 5,48 p. Ct; sali ed impurezze 7,04 p. Ct; azoto 4,82 p. Ct.

2. F. Wibele E. Tuengel - Formazione dell'azzurrite naturale.

Scaldando a 200° in tubi chiusi pezzi di marmo con una soluzione di solfato di rame si forma prima uno strato di un carbonato verde, e quindi dopo molti mesi di riposo un carbonato bleu intenso mentre contemporaneamente sparisce tutta l'acqua del tubo e si separano numerosi cristalli di gesso. La piccola quantità e la difficoltà della separazione hanno reso sinora impossibile di stabilire coll'analisi se la composizione del carbonato artificiale corrispondente a quella dell'azzurrite.

3. F. W i b e 1–*Oro d'Islanda*. L'analisi di un minerale ben cristallizzato diede 94,86 p. C di oro; 6,63 di argento; 4 di rame e 0,51 di ferro; mercurio, piombo, ed altri metalli non ve n'erano. Il peso specifico a  $22^{\circ}$  fu trovato= $18^{\circ},5$ .

4. Th. Simon e F. Wibel – Acido lattico dei muscoli nell'urina di un trichinoso. Fu caratterizzato coll'analisi del suo sale di zinco  $Zn(C_3H_5O_3)_2+2H_2O$ .

39. A. VOGEL — Una esperienza di corso sull'azione dell'acido solforico diluito sopra l'amido, p. 140.

Quasi tutte le carte da scrivere contengono amido e si colorano in bleu oscuro colle soluzioni di iodio; se sopra una tale carta si scrive con acldo solforico diluito e dopo che asciutta si scalda un poco sopra una fiamma, allora con la soluzione di iodio la carta si colora in bleu ed i caratteri scritti con l'acido solforico restano bianchi.

40. A. CLAUS — Studj sulla reazione fra l'urea e l'acido nitroso, p. 140. La reazione che avviene fra l'urea in soluzione acquosa e l'acido nitroso, nella maggior parte dei libri e rappresentata dall'equazione :

(I)  $CH_{4}Az_{9}O + Az_{9}O_{3} = CO_{9} + Az_{4} + 2(H_{9}O)$ 

mentre Wölher e Liebig già da molto tempo l'espressero così :

(II)  $2(CH_4Az_2O) + Az_2O_3 = (AzH_4)_2CO_3 + Az_4 + CO_3$ 

L'autore dimostra che questa seconda reazione ha luogo quando si fa agire a freddo l'acido nitroso sull'urea nel rapporto di 2 mol. di guesta per 1 mol. del primo, e si scalda dopo: allora si sviluppa  $Az_4+CO_2$  e resta in soluzione  $(AzH_4)_2CO_3$  solamente. Se però conservando gli stessi rapporti, nella soluzione bollente di urea si fa passare l'acido nitroso, allora i gas si sviluppano nello stesso rapporto, ed in soluzione resta dell'urea inalterata, però sempre mischiata con carbonato ammonico.

Se l'acido nitroso è impiegato in eccesso, cioè più di un mol. per 1 mol. di urea, allora guest' ultima è tutta scomposta come è indicato dalla (I). Del resto perchè si metta in libertà tutto l'azoto è necessario che l'acido nitroso sia esente di acido nitrico, il quale trasformando in nitrato il carbonato ammonico appena esso si forma, sottrae una parte di composto azotato all'ulteriore scomposizione.

41. A. CLAUS - Sulla scomposizione delle così dette uree solfurate, p. 143.

L'autore parti dall' idea che in modo simile a quel che avviene con l'urea, l'acido nitroso e la solfourea avrebbero dovuto scomporsi formandosi ossisolfuro di carbonio, o pure solfuro di carbonio ed anidride carbonica. Fece la prima esperienza colla difenilsolfourea, e essendo fuesta insolubile nell'acqua, operò in soluzione alcolica; o meglio operò con una soluzione di acido nitroso nell'alcool assoluto; si sviluppa biossido di azoto, subito a freddo si dipone solfo (metà di quello contenuto) e nella soluzione alcolica resta trifenilguanidina ed essenza di senape fenica : la reazione può esprimersi. cosi:

2(C13H12AZ2S) AZ203 C19H17AZ3 C6H5.CAzS+ difenilsoffourea acido nitroso trifenilguanidina essenza di senape fenica + S solfo H2O 2(AzO)

biossido di azoto.

Se si opera con un eccesso della soluzione alcolica di acido nitroso e si scalda, la reazione è diversa e si forma come sembra anche del nitrofenol.

acona

Colla solfourea si sviluppa del biossido d'azoto ma non si depone solfo: non è riuscito lo studio completo della reazione.

Col solfocianuro ammonico si sviluppa pure biossido di azoto e si ottiene finalmente come nel caso precedente una soluzione colorata in giallo bruno, nella quale è sorpeso un precipitato giallo.

Infine l'autore osserva che la soluzione di acido nitroso nell'alcool assoluto, impiegata nei casi precedenti è senza azione sull'urea ordinaria.

42. A. EMMERLING E C. ENGLER — Sopra alcuni derivati dell'acetofenone.

Per l'azione dell' idrogeno nascente sull' acetofenone C6H5COCH3 si ottiene un alcool

che gli autori chiamano alcool metilbenzolico secondario; esso cristallizza bene dall'al-

cool, è insolubile nell'acqua; si fonde a  $420^{\circ}$  e distilla sopra  $200^{\circ}$  scomponendosi un poco in acqua ed in una sostanza oleosa (stirol?). Col percloruro di fosforo dà la *cloroetilbenzina* C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CHCl.CH<sub>3</sub>: scaldato con cloruro di zinco si elimina acqua e si ottiene un olio che contiene molta benzina, e dal quale si separa per distillazione una piccola frazione bollente a  $444-150^{\circ}$  che è stirol; la costituzione del quale perciò può esprimersi colla formola

C6H5.CH=CH2

L'autore ottiene inoltre facendo agire il bromo all'ordinaria temperatura sull'acetofenone, e trattando con alcool diluito due diverse sostanze, l'acetobromofenone

# C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrCOCH<sub>3</sub>

che è trasportato dall'alcool, si fonde a 50° ed ossidato dà acido bromobenzoico, ed il bromoacetofenone  $C_6H_5COCH_2Br$  che rimane come una massa sciropposa che si solidifica dopo un certo tempo; quest'ultimo ossidato mette in libertà bromo e produce acido benzoico; non fu ottenuto puro.

43. FR. MOHR. — Sulla relazione fra la natura chimica e la rifrangibilità dei gas, p. 149.

L'autore crede di avere trovato una relazione fra la rifrangibilità e la combustibilità o la facoltà comburente dei gas. Dividendo gl'indici di rifrazione di alcuni gas, determinati da Dulong in rapporto a quello dell'aria = 1, per i loro pesi specifici (H=1) si ottengono delle cifre che vanno decrescendo dall'idrogeno che è il gas più combustibile all'ossigeno che è il più comburente.

44. FR. MOHR — Dimostrazione ottica della natura dell'acqua d' idratazione, p. 156.

Continuando in speculazioni simili a quelle della memoria precedente e calcolando sugli indici di rifrazione di alcune sostanze organiche isomere, determinati da Landolt, il signor Mohr deduce che nei composti che contengono l'idrogeno allo stato di acqua (p. es. acido propionico!) viene abbassato l'indice di rifrazione, ed inalzato il punto di ebollizione ed il peso specifico.

45. A. FAUST - Comportamento dei fenoli clorurati con l'acido nitrico, p. 159.

P. Weselsky aveva trovato che il triclorofenol in soluzione alcolica trattato con l'acido nitroso forniva biclorochinone; lo stesso risultato si otteneva sciogliendo il clorofenol nel nitrito di etile in presenza dell'acido nitrico. L'autore fa osservare ch'egli 4 anni prima (Zeitschrift für Chemie, 1867, p. 727 e Annalen der Chemie und Pharmacie, 1869) aveva mostrato che il triclorofenol con l'acido nitrico fumante si trasformava in diclorochinone.

48. F. SAJÓHELYI & M. BALLO — Comunicazione preliminare della scuola reale superiore di Pest, p. 160.

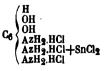
Come il solfuro di carbonio, possono anche ottenersi altri corpi allo stato solido per mezzo di una corrente di aria; così avviene pel clorofornio e per l'ioduro di etile.

47. I. SCHREDER - Sull'acido ossipicrico (stifninico), p. 161.

L'autore è arrivato ai seguenti risultati :

4. L'acido ossipierico è identico col trinitroresorcinico.

2. Ridotto con lo stagno e l'acido cloridrico dà un sale ben cristallizzato :



3. Da questo può ottenersi con l'idrogeno solfurato il cloridrato del composto triamidico in grossi cristalli gialli.

#### 104

4. Per ossidazione da il cloridrato di un composto analogo al triamidofenol:



in aghi rosso di sangue con lucentezza metallica.

5. L'ammoniaca trasforma questo sale nell'azotriamido composto puro.

6. L'estratto del legno del Giappone (caesa/pina sapan) fuso con l'idrato potassico dà molta resorcina.

49. A. BANNOW - Fatti per la storia della guanidina, p. 161.

Per l'azione del cloruro di cianogeno sull'ammoniaca si forma cianamide; Ertenmeyer ha mostrato che se l'azione si spinge si ottiene finalmente cloridrato di guanidina.

L'ioduro di cianogeno sull'ammoniaca dà invece direttamente iodidrato di guanidina, 50. A. W. HOFMANN — Purificazione della benzina, p. 162.

51. AUGUSTO VOGEL — Sulla scomposizione del ferricianuro potassico colla luce solare, p. 164.

Che la scomposizione del ferricianuro potassico è dovuta alla luce, era già stato osservato dall'autore sin dal 1862 (vedi la memoria di H. Vogel a p. 99).

52. LIBRNUR — Sistemi di canalizzazione, p. 165.

Il sistema, di allontanar le sostanze fecali nelle città col mezzo di grandi condotti di acqua ha diversi inconvenienti. Esso richiede grandi masse d'acqua, 400 a 500 chilogr. per ogni chilogr. di sostanza, e le sostanze stesse non possono essere utilizzate in modo sufficiente. La spesa è quindi grande e l'introito sparuto. Di più nei canali, anche murati, le sostanze s' infiltrano e producono inevitabilmente un avvelenamento del luogo. Anche il sistema dei pozzi neri diviene presto una noja insopportabile per i cittadini.

L'autore propone invece di condurre in ogni via, sotto il suolo, un tubo largo, col quale comunicano i singoli tubi provenienti dai cessi delle case. Nei punti d'incrociamento delle vie principali è situato sotto terra, un recipiente di ferro. Ogni giorno vi si fa il vuoto, e si aspirano, aprendo una chiavetta, le sostanze fecali, che sono un po' consistenti, ma sempre liquide. Di là passano, collo stesso sistema, in bassi mobili, che si trasportano, ove si vuole.

L'autore indica parecchie precauzioni pratiche, che bisogna prendere onde assicurare l'esito dell'operazione. Quanto alla spesa, egli dice, che un quintale (400 chilogrammi) viene a costare, tutto compreso, circa 4, 50 lire, prezzo inferiore a quello generalmente usato. Egli aggiunge, che questo sistema, introdotto da due anni a Praga, ha dato buoni risultati.

Richiamiamo su questo sistema l'attenzione dei pratici e dei Municipi, perchè tale questione per la più gran parte delle nostre città, è tutt'altro che risoluta.

53. R. GERSTL — Corrispondenza di Londra (vedi in seguito il sommario dei giornali inglesi).

54. Brevetti per la Gran-Brettagna e l'Irlanda.

105

#### Zeitscrift für Chemie

Anno XIV, fasc. I.

MULDER E VAN EMBDEN — Metodi elettrochimici per l'analisi e la sintesi. MUDLER E VAN EMBDEN — Analisi e sintesi quantilativa. A. POPOFF — Ossidazione dell'acido isobutirico. Soluzione di acido cromico a 140-150°.

$$C \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ H_2 \\ CO_2H \\ Acido Isobutírico \\ Acetone \end{cases} = CO \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ Acetone \end{cases} + CO_2 + H_2O$$

MENSCHUTKIN e JERMOLAJEFF - Cloro e iodoacetamide.

La cloroacetamide  $C_2H_2ClO$ . Az $H_2$  si ottiene abbandonando per 24 ore un miscuglio di etere monocloroacetico e di ammoniaca; cristallizza in prismi fusibili a 419°, 5. La cloroacetamide mercurica  $2(C_2H_2ClOAzH)$ Hg cristallizza in piccoli aghi e si scompone già a 440°. L'iodoacetamide si ottiene per l'azione di KI sopra una soluzione alcolica di cloroacetamide.

WROBLEWSKY - Solfacidi dell'ortobromotoluene.

Per l'azione dell'acido solforico di Nardhausen sull'ortobromotoluene si formano tre solfoacidi, che possono separarsi colla cristallizzazione dei sali di bario.

Del sale di bario dell'acido  $\alpha$  (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>BrSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba+H<sub>2</sub>O in 4000 p. di acqua a 49° se ne sciolgono 5,28 parti; di quello  $\beta$  (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>BrSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba+3H<sub>2</sub>O se ne sciolgono 14, 53 parti, e di quello  $\gamma$  (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>BrSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba+3H<sub>2</sub>O parti 32, 48. Gli acidi  $\alpha$  e  $\beta$  fusi con KHO danno acido salicilico; la loro costituzione potrebbe essere quindi (1, 2, 3) e (1, 2, 5). Dal terzo acido che si forma in piccola quantità per la fusione con KHO si ottiene un acido che non è il salicilico.

Nitrando il sale di bario  $\beta$  si otticne un nitroacido che dà sall ben cristallizzati. BUNSEN — Ricerche colorimetriche (vedì p. 61).

HUEBNER e F. MUELLER - Solfatoluene dal bromosolfotoluenc.

L. BARTH — Sopra alcune trasformazioni del fenol (Annalen der Chemie und Piermacie T. 156, p. 93, 1870).

Fondendo il fenol con KOH si sviluppa idrogeno e si forma acido salicilico, acido ossibenzoico e difenol  $C_{12}H_{40}O_{2}$ ; quest'ultimo è un olio che bolle a 340-350°, si scioglie nell'acido solforico concentrato e dà un solfacido il cui sale di bario è solubile : trattato con potassa ed ioduro di metile a 420-130° dà il dianisol  $C_{14}H_{14}O_2$  liquido di odore aromatico che bolle a 310-320°, il quale si presenta pure sotto una modificazione cristallizzata in ottaedri fusibili a 446°.

W. HEINTZ — Azione dell'ammoniaca sugli acidi acloro e hiodopropionico (Annalen der Ch. und Ph. t. 156, p. 25).

E. A SCHIMDT — Sul cromato di nickel e sul cromato di nickel e di ammoniaca, (Annalen ecc. t. 56, p. 19).

TOLLINGER — Calore atomico dell'azoto nelle sue combinazioni. (Accademia di Vienna 61, p. 319).

Calcolato 4,7 dal cloridrato e 6,6 dall'azotato di ammoniaca.

SCHORER - Regolatore per i lumi a gaz. (Giorn. Ch. analit. 1870, p. 213).

Il giornale contiene poi i seguenti estratti presi dai Berichte ecc. di Berlino 1870. p. 723-768.

A. OPPENHEIM — Sull'azione dell'acido solforico sui cloruri organici ossigenati.

La monocloridrina del glicol  $C_2H_4$ .OH.Cl dà HCl e un acido  $C_2H_4$ .OH.SO<sub>4</sub>H (acido solfoglicolico di Maxwell Simpson).



Il cloruro di benzoile C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>COCl dà HCl ed acido solfobenzoico

# $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{c} CO_2H \\ SO_3H \end{array} \right\}$

ADOR & OPPENHRIM — Acido solfobenzoico.

L'acido solfobenzoico ottenuto come è detto nella precedente memoria fuso col farmiato di soda dà acido isoftalico e con la potassa acido ossibenzoico; è perciò identico all'acido sulfobenzoico preparato direttamente.

O. KUECHENMEISTER - Sull'acido nitronafloico.

GRAEBE E LIEBERMANN-Sul pirene.

Trattando con solfuro di carbonio gi'idrocarburi solidi che si ottengono nella distillazione del carbon fossile, e che bollono al di sopra dell'antracene, si possono separare due prodotti: uno difficilmente solubile esaminato da Liebermann che è il crisene  $C_{13}H_{12}$ . l'altro facilmente solubile della formola  $C_{16}H_{10}$ , che si ottiene puro approfittando della proprietà che ha di dare un composto cristallizzato con l'acido pierico. Allo stato puro il pirene  $C_{16}H_{10}$  si fonde a 420° e distilla ad una più alta temperatura; è solubile nell'alcool, nella benzina, nell'etere e nel solfuro di carbonio. Il suo composto con l'acido pierico cristallizza in lunghi aghi rossi ed ha la formola

# C16H10+C6H2(AzO2)30H,

trattato con gli alcali rigenera il pirene.

ll pircne con HI in tubi chiusi a 180-200° prende idrogeno e sembra dare i due idrocarburi  $C_{16}H_{12} \in C_{16}H_{14}$ . Con l'acido solforico concentrato dà un solfoacido. Con l'acido nitrico dà prodotti di sostituzione. Per l'azione del bromo si ottengono i due prodotti  $C_{16}H_8Br_4 \in C_{16}H_7Br_3$ : ossidato con l'acido cromico dà il pirenechinone  $C_{16}H_8(O_2)$ .

GRAEBE E CARO-Sull'acridina.

Trattando l'antracene grezzo con  $H_2SO_4$  diluito, e aggiungendo al liquido filt"ato bicromato potassico si depone una sostanza quasi insolubile nell'acqua fredda, la quale cristallizzata e trattata con AzH<sub>3</sub> mette in libertà una base  $C_9H_{14}Az$  a cui gli autori danno il nome di acridina; essa è senza colore, cristallizzata, si fonde a 107 e bolle sopra 360°: è solubile nell'acqua bollente, nell'alcool e nell'etere. I suoi sali sono gialli o arancio e facilmente cristallizzabili.

W. HOFFMEISTER-Sull'etere fenico e sull'ossido difenilenico.

L'ossido di fenile si ottiene per l'azione del fenol sul solfato di diazobenzina:

$$C_{6}H_{5}Az_{2}HSO_{4}+C_{6}H_{5}OH = C_{6}H_{5}O_{4}+Az_{2}$$

É una massa senza colore che si fonde a 28° e bolle a 248°; è insolubile nell'acqua e facilmente solubile nell'alcool. Riscaldato con acido solforico dà l'acido fenilossibi-solforico  $C_{12}H_{80}$  {  $\begin{array}{c} SO_{3}H\\ SO_{3}H \end{array}$ , il cui sale di bario è solubile nell'acqua.

Come si vede l'ossido di fenile qui descritto è diverso dal composto ottenuto da Lesimple e chiamato sin ora con tal nome; quest'ultimo secondo le analisi dell'autore è l'ossido difenilenico:

$$C_6H_4 > 0.$$
  
 $C_6H_4 > 0.$ 

ARNO BEHR-Etilene tetrafenilato.

Per l'azione del percloruro di fosforo, in tubi chiusi a 180°, sul benzofenone  $(C_6H_5)_2CO$ 

si ottiene un liquido giallo, il quale sembra contenere un cloruro  $(C_6H_5)_2CCl_2$ , che è stato impossibile di ottenere puro; questo liquido però trattato con argento in polvere perde tutto il cloro e dà un idrocarburo cristallizzabile che si fonde a 221° e che ha la formola

$$C_{26}H_{20} = \| C(C_6H_5)_2 \\ C(C_6H_5)_2$$

esso con l'acido nitrico ed il solforico forma prodotti di sostituzione; col bromo un derivato  $C_{26}H_{47}Br_5$ .

V. MEYER-Sulla bibromobenzina.

La bibromobenzina trattata con sodio e ioduro di metile in presenza dell'etere da un idrocarburo (dimetilbenzina) che bolle a 135-140°, e che fornisce acido *tereftalico* all'ossidazione.

K. REIMER-Sopra alcuni derivati dell'alcool isobutilico.

Scaldando il bromuro di isobutile (87-88° p. di ebol.) con ammoniaca alcolica a 150° si ottengono mischiate le tre butilammine: la parte del prodotto più volatile con l'etere ossalico fornisce la *dibutilossamide* 

$$(C_{4}H_{9})_{2}$$
 Az<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>

la quale bollita con KOH dà la monobutilammina  $C_4H_9AzH_2$  volatile a 62-65°.—La porzione che bolle a 110-130° dà con l'etere ossalico dà il dibutilossaminato di etile

$$\stackrel{(C_2O_2)}{\underset{C_2H_5}{(C_4H_9)_2Az}} 0,$$

il quale fornisce la dubutilammina  $(C_4H_9)_2AzH$ , liquido che bolle a **120-122**°. Infine la frazione bollente alla temperatura più alta bollita per molto tempo con bromuro di butile da la tributilammina  $(C_4H_9)_3Az$  che bolle a **177-180°**.

L'essenza di senape butilica ottenuta dalla butilammina bolle a  $161-163^{\circ}$  e trattata con AzH<sub>3</sub> fornisce la solfobutilurea (CS) (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) H<sub>3</sub>Az<sub>2</sub>: il solfocianuro di butile bolle a  $174-176^{\circ}$ .

HAARMANN-Aldeide bibromurata.

È il prodotto dell'azione del bromo sull'aldeide acetica.

F. MELMS-Azione dell'acido cianico sull'acroleina.

Liebig e Wöhler per l'azione dell'acido cianico sull'aldeide ordinaria ottennero l'acido trigenico  $C_4H_7Az_3O_2$  formato da 1 mol. di aldeide e 3 mol. di acido cianico meno 1 mol. di  $CO_2$ .—Bayer ottenne un omologo con l'aldeide valerica. Anche coll'acroleina si ottiene un acido analago che cristallizza bene.

C. BISCHOFF-Azione del cloro sull'acido cianidrico in soluzione alcolica.

Stenhouse (Annalen der Chemie und Pharmacie, XXX, 93) trattando col cloro una soluzione alcolica di cianuro di mercurio o di acido cianidrico ottenne una sostanza fusibile a  $120^{\circ}$  della formola  $C_{3}H_{14}Cl_{2}Az_{2}O_{4}$ . L'autore ripete l'esperienza è comprovando che tale sostanza si forma nel caso del cianuro di mercurio, mostra che quella ottenuto dall'acido cianidrico ha però la formola  $C_{8}H_{15}ClAz_{2}OH$ : cristallizza in magnifici aghi, fusibili a  $147^{\circ}$ , solubili nell'alcool e nell'etere.

A. W. HOFMANN-Osservazioni miste.

4. L'analisi del verde di aldeide conduce alla formola  $C_{27}H_{27}Az_3S_2O$  e quindi può considerarsi come formato di 1 mol. di rosanilina  $C_{20}H_{19}Az_3$  con una di aldeide  $C_{2}H_{4}O$  e due d'idrogeno solforato.

# 108



2. Nell'azione dell'ammoniaca sul bromuro di etilene si ottengono dei prodotti secondari che sembrano contenere i seguenti bromidrati di una e stessa tetraetilentriamina:

# (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>4</sub>AzH<sub>3</sub>,HBr (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>4</sub>AzH<sub>3</sub>,2HBr (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>4</sub>AzH<sub>3</sub>,3HBr.

3. Nell'azione del cianogeno sull'anilina insieme alla ciananilina, si forma una materia cristallizzata rossa, che è una base della formola  $C_{24}H_{47}Az_{5}$ .

4. Una soluzione alcolica di trifenilguanidina assorbe il cianogeno e dà una base della composizione della precedente.

5. L'A. aveva mostrato da lungo tempo che il cianato di fenile si trasforma in polimero per l'azione della trictilfosfina. Ora mostra che questo polimero è diverso sia del cianurato, sia dell'isocianurato di fenile; il punto di fusione del cianurato ottenuto dalla trifenilmelamina è posto a 260°, quello dell'isocianurato ottenuto dal fenol a 224°, è quello del polimero ottenuto colla trictilfosfina a 175°— Un fatto simile si presenta coi cianati di metile e di etile.

L'autore crede che questi nuovi composti stiano in mezzo tra i cianati e i cianurati, e si abbia p. esempio:

CO C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> } Az cianato di fenile	$\begin{pmatrix} (CO)_2 \\ (C_6H_5)_2 \end{pmatrix} Az_2$	(CO) <b>3</b> } Az <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )3 } Az <sub>3</sub> cianurato di fenile
$C_{8}H_{5}$ )	(C6H5)2) *****	$(C_{6}H_{5})_{3}$ ,
cianato di fenile	nuovo corpo	cianurato di fenile

6. L'essenza di senape si unisce alla trietilfosfina e da una urea sostituita che contiene fosforo ed azoto; questo composto si scompone ad alta temperatura e distilla un liquido che è l'isonitrile allilico:

$$C_{3H_{5}}^{CS}$$
 AzPh=(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)PS+ $C_{3H_{5}}^{C}$  Az

l corrispondenti composti metilico, etilico ed amilico si comportano similmente.

7. Diagnosi di ammine primarie, secondarie e terziarie.

8. Per scoprire piccole quantità di cloroformio in presenza di altre sostanze, basta trattare con una ammina (anilina) alcool e potassa; l'odore caratteristico dell'isonitrile accusa la presenza del cloroformio.

9. Per caratterizzare l'acido cianurico in piccole quantitá può mettersi a profitto la difficile solubilità del cianurato di soda Na<sub>3</sub>C<sub>3</sub>Az<sub>3</sub>O<sub>3</sub> in una soluzione concentrata e bollente di soda.

10. Scaldando l'essenza di senapa (enica  $C_6H_5CSAz$  con acido acetico a 130-140° si forma  $CO_2 \ e \ H_2S \ e \ resta$  nel tubo una sostanza solida fusibile a 111° che è fenildiacetamide:

$$\underset{(CS)}{\overset{C_{6}H_{5}}{(CS)}} Az + \overset{C_{2}H_{3}O}{H} 0 = \underset{(L_{2}H_{3}O)_{2}}{\overset{C_{6}H_{5}}{(L_{2}H_{3}O)_{2}}} Az + CO_{2} + H_{2}S.$$

## Journal für praktische Chemie

## Vol. 3, 1871, N. 1 e 2.

DR. G. HUBFNER - Sull' impiego dell' ipobromito sodico come reagente, p. 1.

Determinazione dell'urea. Le soluzioni degli ipocloriti hanno la proprietà di scomporre i composti ammoniacali, formando acqua e mettendo in libertà l'azoto. Su questa reazione è fondato il metodo di Wöhler per la determinazione dell'ammoniaca nel guano. L'urea coll'acido ipocloroso si scompone in un modo simile formandosi azoto libero, acqua e anidride carbonica; già sin dal 1854 E. W. Davy aveva proposto un metodo per determinare l'urea misurando la quantità d'azoto che si rende libera nella sua scomposizione coll'ipoclorito sodico. Leconte e Knop migliorarono successivamente il proces so e quest'ultimo sostituì all'ipoclorito sodico l'ipobromito di bario o di sodio.

L'autore infine rende questo metodo molto pratico ed esatto facendogli subire alcune modificazioni e usando di un piccolo apparecchio molto semplice. Per la conoscenza dell'intero processo rimandiamo il lettore alla memoria originale.

Azione dell' ipobromito sopra altri corpi amidati.

Erdmann e König trovarono che l'acido urico trattato con l'acido ipocloroso mette in libertà una sola parte del suo azoto, che fu calcolata da Knop e Wolf a 1/3; Knop mostrò anche che l'acido ippurico non dà punto azoto.

L'autore ave va supposto che questo fatto era da spiegarsi ammettendo che nell'urea tutto l'azoto è allo stato di amide, nell'acido urico una parte solamente, e nell'ippurico nulla; per risponder a tale dimanda sottopose all'azione dell'ipobromito sodico molte sostanze azotate, e guidato dal diverso comportamento dell'urea e dell'acido ippurico credeva probabile che gli amidoacidi avessero resistito più all'azione del reattivo che le amidi degli acidi; però questa aspettazione non fu confermata: la glicocolla, la leucina, l'acido ippurico, l'acido amido benzoico, la tirosina, la taurina non danno azoto, mentre l'ossamide lo dà per interno: la benzamide, e la salicilamide; l'acetamide l'etilammina, l'anilina, la conina, la nicotica si mostrano tanto resistenti all'azione dell' ipobromito quanto gli amidoacidi.

Coll'acido urico ottiene metà circa dell'azoto in e-so contenuto; la creatina nè da  $\frac{2}{3}$ , la guanidina dà 1 a 2 quinti, la caffeina  $\frac{1}{4}$  circa.

Adoperando questo reagente col siero del sangue fresco si mette in libertà dell'azoto, come pure con l'albumina delle uova e la casema.

Da tutte queste esperienze l'autore deduce :

1. Che l'amide è più resistente se è congiunto ad un idrocarburo, che se lo è immediatamente ad un carbonile.

**3.** L'unione fra amide e carbonile è debolissima se contemporaneamente sono collegati due amidi allo stesso carbonile. La presenza del cianogeno in una molecola rende difficile l'ossidazione dell'amide che contemporaneamente vi si trova.

3. Anche la contemporanea presenza di un idrocarburo nello stesso carbonile può impedire l'ossidazione dell'idrogeno dell'amide.

H. KOLBE – Disposizione del laboratorio di ricerche, p. 28.

W. STEIN - Sulla costituzione dell'oltremare, p. 38.

Non è ancora bene stabilito se l'oltremare sia un vero composto chimico, a che si debba la sua colorazione, ed in quale stato vi si trovi il solfo. L'autore nel cercare la soluzione di tali quesiti incomincia ad occuparsi dell'ultimo il quale invero è il più importante per giungere alla conoscenza della costituzione dell'oltremare.

Generalmente si ammette che il sollo si trovi nell'oltremare allo stato di mono, bi o pentasolfuro sodico, ed anche, come pochi vogliono, di acido iposolforoso; pochissimi poi ritengono probabile vi sia combinato coll'alluminio: or bene dalle sperienze dell'autore risulta che nell'oltremare azzurro trovasi: a) acido solforoso ma non iposolforoso;

b) solfuro alluminico senza solfuro o polisolfuro sodico.

Infatti l'oltremare scaldato con soluzione neutra di solfato ramico si scompone formando solfuro ramico senza però sviluppare anidride solforosa nè depositare solfo, dunque non contiene iposolfito nè polisolfuro sodico. Invere scaldando l'oltremare con una soluzione alcalina di acido arsenioso indi aggiungendo acido cloridrico fino a reazione acida sviluppasi anidride fosforosa, che indica la presenza di solfito.

L'autore deduce poi la mancanza di sensibili quantità di monosolfuro sodico dal fatto che questo composto comunica ai silicati coi quali vien fuso, un colore dal giallo al giallo rosso, ben diverso cioè da quello dell'oltremare. Infine prova la presenza di solfuro alluminico per ciò che facendo passare per lungo tempo una corrente di cloro sull'oltremare fortemente scaldato formasi cloruro alluminico, che può provenire solo dall'azione del cloro sul solfuro non già sul silicato alluminico.

Riguardo alla sua costituzione l'oltremare non può considerarsi quale un vero composto chimico perchè le analisi fatte offrono troppo significanti differenze non solo tra i risultati avuti coll'oltremare naturale e quelli coll'artificiale, ma ben anche coi prodotti della stessa fabbrica : tuttavia nemmeno può esso ritenersi un miscuglio nel senso ordinario della parola, perocchè risulta che le parti costituenti vi si trovano in rapporti stechiometricamente esprimibili per ogni oltremare.

Essendo di somma importanza per la soluzione del quesito relativo al colore dell'oltremare, il conoscere meglio i caratteri del solfuro alluminico l'autore volle preparare questo composto con diversi metodi. Bruciando alluminio nel vapor di solfo ottenne una massa nera che all'arla manda odore d'idrogeno solforato e si screpola quasi come calce viva; e scaldata nell'azoto perde solfo, diviene bianco-grigia e corrisponde alla formola Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Invece mediante forte arroventamento dell'allumina nel solfuro di carbonio ottenne solfuro alluminico fuso, incolore o giallognolo ma composto d'una crosta nero-matta; ed a meno alta temperatura l'ebbe ancora in forma di polvere nera amorfa, la quale però scaldata fino a fusione divenne incolore o giallagnola. Preparò il solfuro alluminico anche fondendo insieme allumina, carbonato sodico e solfo; ed eziandio aggiungendo alluminio a sodio fuso, lasciando poscia raffreddare la massa indi scaldandola mescolata con solfo : il solfuro alluminico così ottenuto presentasi ancora come una massa quasi incolore a frattura cristallina o come una polvere nera amorfa, secondo la temperatura più o meno elevata cui si porta il miscuglio.

Ciò stabilito, l'autore attribuisce il color azzurro ad un'azione ottica tra il solfuro alluminico e le altre parti costituenti l'oltremare e lo spiega, con altri simili colori che si possono ottenere mescolando ad esempio finissimo nero fumo con latte, allumina contenente ferro con solfuri alcalini e via dicendo riferendosi alla seguente proposizione di Göthe : quando si guarda un corpo oscuro attraverso un mezzo torbi-lo illuminato, allora si osserva una tinta azzurra che diviene sempre più chiara e pallida quanto più aumenta la torbidezza del mezzo, ed invece sempre più oscura ed opaca quanto più diminuisce quella torbidezza, che ridotta al minimo grado lascia scorgere un bellissimo color violetto. Questa proposizione empirica dell'esattezza della quale è facile persuadersi spiega come l'oltremare preparato coll'allumina senza silice sia azzurro pallido ed invece azzurro rossiccio quello ottenuto con aggiungimento d'un eccesso di silice : infatti la torbidezza dell'allumina è ben maggiore di quella del silicato sodico alluminico dell'ordinario oltremare.

L'autore considerando infine l'oltremare bianco ed il verde, dai risultati delle ricerche di Ritter e di Stölzel deduce che nell'oltremare bianco avvi una certa quantità di monosolfuro sodico, e nel verde trovasi del bisolfuro, mentre come già si è dimostrato nessun solfuro sodico è contenuto nell'oltremare azzurro. Or bene siccome il color rosso del monosolfuro sodico è completamentare delll'azzurro, così l'oltremare che contiene, quel solfuro apparirà bianco : invece l'oltremare contenente il bisolfuro sodico apparirà verde cioè del colore risultante combinando il color blu col giallo del bisolfuro. 112

#### E. CARSTANJEN-Sopra i derivati chinonici del timole.

L'autore avendo trovato che il diamidotimole  $C_{10}H_{11}(HO)^{AZH_2}_{AZH_2}$  per l'azione degli

ossidanti si trasforma in una sostanza priva di azoto della formola  $C_{10}H_{12}O_3$  che fu caratterizzata come l'ossichone  $C_{10}H_{14}(HO)O_2$  corrispondente all'idrocarburo  $C_{10}H_{14}$ , fu condotto a fare una revisione sperimentale di tutti i derivati chinonici del timol.

Lallemand ossidando il timol con  $MnO_2 e H_2SO_4$  ottenne il timolle  $C_{12}H_{16}O_2$  e il timoilole  $C_{12}H_{13}O_3$ , oltre un prodotto intermedio  $C_{24}H_{34}O_4$  che disse timeide, ed un altro corpo ottenuto per l'insolazione del timolle a cui diede il nome di ossitimolle  $C_{13}H_{16}O_3$ . Kekulè aveva già osservato l'incompatibilità di queste formole con quella del timol.

L'autore ossidando il timol puro con acido solforico e biossido di manganese riprepara il timoile; esso fonde a 45°, (48° Lallemand) e bolle a 200°, è solubile in alcool ed in etere; si scioglie in  $H_2SO_4$  senza essere alterato, ed ha la formola  $C_{40}H_{12}O_2$  corrispondente al chinone dell'idrocarburo  $C_{40}H_{145}$  l'autore lo chiama timochinone.

Se nel timochinone sospeso nell'acqua si fa passare una corrente di  $SO_2$  esso si trasforma in idrotimochinone (timoilol di Lallemand) sostanza ben cristallizzata fusibile a

139°, 5 (145° L.) e sublimabile. La sua formola è  $C_{10}H_{12}OH_{01}$ .

L'idrotimochinone si trasforma facilmente in chinone per l'azione delle sostanze osssidanti.

Nell'azione di  $SO_2$  sul timochinone si forma in principio un'altra sostanza che corrisponde al chinidrone della serie benzoica (timeide di L.), la quale si ottiene però più facilmente col metodo di Lallemand mischiando soluzioni alcoliche di timochinone e d'idrotimochinone.

Azione del bromo sul timochinone. Per l'azione del bromo sul timochinone in presenza dell'azqua si formano timochinone mono e bibromunato: l'ultimo è poco solubile nell'alcool freddo e si separa facilmente allo stato puro; cristallizza in lamine gialle, e si fonde a 73,5; con SO<sub>2</sub> si trasforma nel corrispondente idrochinone; con l'idrogeno nascente è anche sostituito il bromo. Con l'iposolfito di soda 130° si ottiene un acido timochinosolforico. Mischiando soluzioni alcoliche di dibromotimochinone e di anilina si ottengono cristalli di colore violetto porpora che sembrano dianilidotimochinone  $C_{10}H_{40}(C_6H_5AzH_2)_2O_2-II mono bromotimochinone resta nelle acque madri alcoliche$ da cui cristallizza il precedente; esso è in lunghi aghi gialli; se si scioglie allo statogrezzo nella potassa acquosa e poi si aggiunge HCl si precipita una polvere floccosagialla, la quale purificata per sublimazione si presenta in cristalli rosso scarlatto. Que $sta sostanza è l'ossitimochinone <math>C_{10}H_{11}(HO)O_2$ , il quale si prepara in più grande quantità per l'ossidazione del cloridrato di diamidotimol  $C_{10}H_{11}(HO)_{AZH_2}HCl$ . L'ossitimo-

chinone si fonde a 187°; è solubile nell'ammoniaca e negli alcali caustici; il clororuro di acetite è senza azione; con l'ioduro di etile si ottiene l'ossetiltimochinone

# C10H11(C2H50)O2

che può sublimarsi in lamine color giallo d'oro.

L'ossitimochinone non è ridotto da SO<sub>2</sub>; con lo stagno e l'acido cloridrico sembra che si ottenga l'ossitimoidrochinone  $C_{10}H_{14}(HO)_3$ .

Si ottiene il diossitimochinone per mezzo del bibromotimochinone; però si purifica difficilmente; per l'azione del  $Fe_2Cl_6$  sembra che si trasformi in timodichinone

#### C10H10(O2) (O2):

Costituzione del timole. Il timole trattato con percloruro di fosforo dà un cloruro  $C_{10}H_{13}Cl$ , il quale ridotto con l'idrogeno nascente fornisce un idrocarburo  $C_{10}H_{14}$  (173° punto di eb.) che ossidato dà acido tereflalico. Questo risultato indica che le due

catene laterali occupano nel timol i posti 4, 4. In quanto alla natura di queste due catene laterali l'esperienza di Engelhardt e Latschinoff mostra che l'una è metile, l'altra propile (o isopropile) giacchè il timol con l'anidride forforica da  $\gamma$ -Cresol e propilene.

In quanto poi all'ossidrile esso non può occupare che i posti  $2 \circ 3$  o ciò che torna lo stesso quelli 6 o 5, l'autore inclina per il posto 2=6, sebbene su di ciò i fatti attualmente conosciuti non permettano di dedurre nulla di positivo.

W.HEINTZ-Sulla costituzione dell'acido diglicolico, e degli acidi di etricolamidico; p. 69. H. Kolbe-Osservazioni alla memoria precedente; p. 73.

ALESSANDRO SAYTZEFF-Un nuovo processo per trasformare gli acidi grassi nei corspondenti alcooli; p. 76.

Il processo consiste nel trattare con l'amalgama di sodio un miscuglio dell'acido col suo corrispondente cloruro. La reazione che avviene è la seguente: l'idrogeno sviluppato per l'azione dell'acido sull'amalgama di sodio, trasforma il cloruro in aldeide, e questa in alcool, il quale poi per l'azione di un'altra porzione di cloruro si trasforma in etere composto, che è il prodotto finale. Oltre a questa reazione sembra che ne avvenga un'altra cioè che si formi dell'anidride dell'acido per l'azione del cloruro sul sale sodico prodotto, e questa anidride si trasformi poi anch'essa per l'idrogeno nascente in alcool; almeno così può spiegarsi il fatto che se nella trasformazione del cloruro di propionile e di butirile s'impiega a sviluppare l'idrogeno acido acetico, insieme all'alcool propilico o butilico si forma dall'alcool etilico.

Trasformazione del cloruro di acetile in alcool etilico. Si ve: sa il miscuglio di 1 mol. di cloruro di acetile e 2 mol. di acido acetico sull'amalgama di sodio (al 3 p. c) contenuta in un pallone raffreddato; si agita e si lascia in riposo per un giorno; poi si aggiunge acqua, e si distill i sino a che possano goccie oleose; si separa la sostanza oleosa che galleggia (etere acetico) e si scompone con potassa concentrata. Da 60 gr. di cloruro di acetile furono ottenuti 8 gr. di alcool.

Trasformazione del cloruro di propionile in alcool propilico normale. L'acido proponico impiegato bolliva a 433-443°, il cloruro di proponile a 70-80°. Si operò come nel caso precedente; il propionato di propile ottenuto fu scomposto scaldandolo con potassa concentrata a 430-440° in tubi chiusi per alcuni giorni; gr. 250 di cloruro di propionile diedero gr. 25 di alcool grezzo, da cui si ebbero gr. 45 di alcool propilico bollente a 94-99° ed infine gr. 10 bollente a 95-99°—L'alcool propilico così ottenuto bolle a 96° alla pressione di m. m. 758,31 il suo peso specifico a 0° è 0, 873; ossidato col bicromato potassico e l'acido solforico si trasforma in aldeide ed acido propionico.

Trasformazione del cloruro di butirile in alcool butilico normale. L'acido butirico impiegato bolliva fra 137 e 165°. Il butirato di butile ottenuto fu scomposto in tubi chiusi a 250°.

L'alcool così ottenuto dopo la purificazione bolle a 115-116° sotto la pressione di 958, 31 m.m. ed ha a 0° la dentità di 0, 826. All'ossidazione fornisce acido e aldeide butirica. L'ioduro che si ottiene da esso passa in gran parte fra 127 e 132° (1).

ALESSANDRO E MICHELE SAYTZEFF—Comportamento dell'ioduro di butile normale colla potassa alcolica; p. 88 (2).

(1) Nell'introduzione di questa memoria l'autore dopo avere rammentato che è possibile, secondo le attuali teorie, la esistenza di quattro alcoli isomeri della composizione del butilico, si esprime cosi:

• Come è noto Würtz, Butlerow, de Luynes e Lieben dei quattro alcoli sopradetti hanno

 scoperto i tre seguenti: l'alcool isobutilico e l'alcool butilico secondario e il terziario ... Queste parole di Saytzeff mostrerebbero ch'egli ignorara essere stato l'alcool butilico

primario e normale giá scoperto e studialo da Lieben e Rossi (Comptes rendus, t. 68, p. 1561. 28 giugno 1869). E. PATERNÒ

(2) Questa memoria non essendo completa ci riserbiamo a darne il sunto nel numero successivo. 45

#### **Chemisches Centralblatt**,

## 4871-dal n. i al n. 8.

#### Num. 1 (4 gennaro 1871)

Sulla importazione ed esportazione dei carboni fossili negli Stati Prussiani per l'anno 1869.

È una relazione di dati statistici tratti da fonte uffiziale.

CARLO EISCHOF-Valore di differenti caolini determinato per via pirometrica.

Raccolti i dati analitici e le proprietà di alcune principali specie di caolino, vengono qui studiati i caratteri e le circostanze che accompagnano il saggio pirometrico per ciascuno di essi; e da ciò il modo di classificazione col guale potrebbero rispettivamente ordinarsi.

C. RAMMELSBERG-Intorno al posto da assegnarsi al tallio nella serie degli elementi.

Questa momoria trovavasi già inserita nei Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft di Berlino, 1870, n. 7, p. 365.

Il calorico specifico del tallio libero e l'isomorfismo di molti sali derivati dal suo protossido con quelli del potassio e del rubidio, avevano già collocato il tallio a fianco ai metalli alcalini, e fatto assegnare al primo ossido la formola  $Tl_2O$ . Rammelsberg descrive in questa memoria anche il jodato che non avendo forma cristallina determinabile non sparge alcuna nuova luce. Il tallio inoltre fa l'altro ossido  $Tl_2O_3$ , il quale fa anche da base: Rammelsberg ne prepara l'iodato  $Tl_2l_6O_{18}+3aq$  e l'iperidato basico  $Tl_3l_2O_{46}+30$  aq ed i seguenti composti doppi:

 $\begin{array}{c} 6 \text{ KCl } \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 4 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 6 \text{ AzH}_4\text{Cl} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 4 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{Tl}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{TL}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{TL}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{TL}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{TL}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{TL}_2\text{Cl}_6 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{TL}_2 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \qquad \begin{array}{c} 3 \text{ KBr} \\ \text{TL}_2 \\ \end{array} + 3 \text{ ag.} \end{array}$ 

che cristallizzano tutti nel sistema regolare. Non ha potuto ottenerne cristallizzato i solfato e il nitrato, ha ottenuto l'acetato la cui forma si riserva a descrivere.

Lo studio di questi sali non ha condotto ad alcuna analogia.

#### Num. 2 (11 gennaro)

W. STEIN-Caratteri chimici dei colori applicati ai tessuti.

In questa parte del suo lavoro l'autore si occupa delle tinte violette, e nota it modo di comportarsi di parecchie fra esse, e quindi la reciproca distinzione delle medesime, assoggettate che sieno alla pruova di alcuni reagenti.

L. HENRY-Ricerche sopra i derivati eterei degli acidi e degli alcoli polivalenti.

Questo lavoro di L. Henry era già stato pubblicato completamente nei Berichte ecc. di Berlino, parte nel 1869 p. 276, p. 664 e p. 710, e parte nel 1870 p. 529 e p. 704.

A. BAEYER — Sulla eliminazione dell'acqua e sulla sua importanza nella vita delle piante e nella fermentazione.

NOTIZIE TECNICHE :

Sulla filtrazione del vino del prof. Böttger.

#### Num. 3 (18 gennaro)

A. BAEYER-Sulla eliminazione dell'acqua e sulla sua importanza nella vita delle piante e nella fermentazione.

È la continuazione del lavoro sopraccennato, il quale si trova anche pubblicato per intero nei Berichte ecc. di Berlino, 1870, p. 63.

Se facciamo eccezione dei perossidi e dei chinoni, in tutti i composti di C, H, O, l'ossigeno può essere contenuto solamente sotto una delle tre forme seguenti: o come C-OH, o come C-O-C o come C=O. Il gruppo C-O-C è contenuto nelle anidridi e negli eteri ed in generale può trasformarsi in 2(C-OH) sommandosi all'idrogeno; quello C=O cosrisponde alle aldeide, acetoni ed acidi e non sì può trasformare in generale in C-OH, perchè quest' ultimo aggruppamento passa da se stesso nel maggior numero dei casi in C=O. Quali condizioni rendano stabile il gruppo C-OH OH non è ancora determinato, sebbene sembri che la presenza di elementi negativi, come Cl - e O, sia atta a far ciò. Così l'etere mesossalico esaminato da Deichsel è

#### C2H5.O.CO.C.(OH)2.CO.O.C2H5

e l'idrato di clorale

# C Cl3.CH(OH)

L'ammoniaca annulla la stabilità del gruppo C(OH)<sub>2</sub>; infatti il gliossalato ed il mesossalato di ammoniaca, e l'ureide dell'acido mesossalico, l'alloxana, contengono sotamente CO; il mesossalato di ammonio seccato nel vuoto è

# AzH40.CO.CO.OAzH4.

Il problema dell'eliminazione dell'acqua presenta due quistioni: la determinazione del luogo occupato dagli elementi dell'acqua che si formano, e la conoscenza di quel che avviene delle affinità che in seguito a ciò diventano libere.

Nei prodotti ossidrilici, ammettendo che l'atomo di O nella formazione dell'acqua non si disgiunge dall'atomo di H con cui era congiunto, si possono presentare due casi, cioè l'ossidrile può prendere o un H combinato ad O o un H combinato a C--Le due affinità che restano libere dietro questo processo saturandosi scambievolmente fra loro, ne segue che nel primo dei casi or ora cennati l'atomo di O restante deve o fare di legame fra due atomi di carbonio o unirsi direttamente con C; questo modo di reazione l'autore lo chiama formazione di anidride (Anhydridbildung); nel secondo caso avendosi OH ad un H legato a carbonio, restano libere due affinità di C, per lo che i due atomi di carbonio si uniscono fra loro se non erano congiunti, o si congiungono per due valenze se lo erano precedentemente per una; questo processo costituisce la condensazione. In vero nella condensazione, sebbene di raro, le affinità di C possono rimanere libere, o pure congiungersi in un modo diverso di quello supposto, o anche può addizionarsi alle valenze libere nuovamente dell'acqua o altro gruppo.

La formazione di anidride e la condensazione possono essere esterne od interne, secondo che il processo abbia luogo nell'interno di una molecola o fra due molecole diverse; le interne poi si suddividono in tre gruppi secondo che il processo abbia luogo nello stesso atomo di carbonio, in due contigui o in due discosti.

## a) Semplice:

# I. -- FORMAZIONE DI ANIDRIDE.

1. Interna nello stesso atomo di C. — Formazione delle aldeidi, degli acetoni e degli acidi dagli idrati normali.

2. In due atomi contigui: formazione dell'ossido di etilene dal glicole.

- 3. In due atomi discosti: formazione degli eteri, delle anidridi ecc.
  - b) Molteplice:

Lo stesso processo in un atomo di carbonio può avvenire sino a 4 volte; a questa

116

classe di reazione appartengono la formazione dell'etere carbonico di Basset, dell'etere formico tribasico e anche dei polimeri delle aldeidi.

II. - CONDENSAZIONE.

a) Semplice:

1. Interna nello stesso atomo di C. — Questa specie di eliminazione di acqua ha luogo nella produzione di CO dall'acido formico; però non vi ha congiunzione delle valenze.

2. Înterna fra due atomi contigui: produzione dell'etilene e dei suoi omologhi dagli alcooli corrispondenti.

3. Interna fra due atomi discosti: sconosciuta.

4. Condensazione esterna: Questa reazione che consiste nella congiunzione di OH di una molecola con H di un'altra, c nell'unione delle due molecole per le affinità libera, si presenta nella formazione dei solfoacidi :

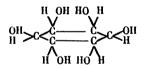
> $C_6H_6+SO_2(OH)_2=C_6H_5.SO_2OH+H_2O.$ benzina

Secondo Bautlerow per l'azione degli alcali sulla soluzione acquosa dell'aldeide formica si produce una sostanza zuccherina: ammettendo che OH di una molecola si unisca ad H di un'altra e si leghino le affinità libere, allora da 6 molecole si ottiene, supponendo che l'aldeide in soluzione acquosa sia  $CH_2(OH)_2$ :

 $6 \operatorname{CH}_2(\operatorname{OH})_2 - 5\operatorname{H}_2 O = C(\operatorname{OH})_2 \operatorname{H.C}(\operatorname{OH}) \operatorname{H.C}(\operatorname{OH}) \operatorname{H.C}(\operatorname{OH}) \operatorname{H.C}(\operatorname{OH}) \operatorname{H.C}(\operatorname{OH}) \operatorname{H}_2;$ 

da cui eliminando un'altra molecola di acqua si perviene, se l'acqua si elimina alla estremità sinistra alla formola

o se si suppone che si chiuda la catena, alla formola della fenosa di Carius



Se la condensazione ha luogo per sole tre molecole allora si forma la propilficite o aldeide dell'acido glicerico:

# $3CH_2(OH)_2 - 2H_2O = C(OH)_2H.CH(OH).CH_2(OH)$

La formazione degli zuccheri nel corpo delle piante deve avere relazione con la reazione di sopra; ordinariamente si spiega la formazione degli zuccheri e dei loro affini, ammettendo che l'acido carbonico è ridotto dalla luce nelle parti verdi delle piante e per sintesi graduali è trasformato in zucchero; i prodotti intermedj si sono cercati negli acidi organici come il formico, l'ossalico, il tartrico. Dopo la scoperta di Butlerow si può ammettere che l'ossido di carbonio si trasformi in aldeide formica fissando idrogeno e questa per l'influenza del contenuto delle cellule, come per quella degli alcali, si trasformi in zucchero. La glicerina potrebbe formarsi per la condensazione di 3 molecole di aldeide formica e la riduzione dell'aldeide glicerica prodotta.

b) Molteplice:

5. Condensazione esterna bivalente.

cumarina dall'aldeide salicilica e l'anidride acetica, e di quella dell'aldeide crotonica. 6. Condensazione interna bivalente fra atomi di C non contigui. Mesitilene dal forone.

7. Condensazione interna bivalente fra atomi di C contigui: qui apporterebbe la formazione dell'acetilene dal glicole e dall'aldeide se questo fatto venisse osservato.

#### III. - FERMENTAZIONE.

Se si scalda, secondo *Strecker*, l'acido lattico dei muscoli a 130° esso si trasforma nell'anidride dell'acido lattico ordinario; quindi dovette aver luogo il passaggio del l'ossigeno da un C ad un altro.

Scaldando il glicol con ZnCl<sub>2</sub> non si forma ossido di etilene, come avrebbe dovuto aspettarsi, ma aldeide e i suoi prodotti di condensazione (Wurtz, Bauer):

CH <sub>2</sub> OH	CH3	CH <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub> OH glicol	CH(OH)2 idrato di aldeide	l CH.O aldeide

Scaldando bromuro di etilene con acqua si forma aldeide (Carius); qui non deve ammettersi una trasposizione del bromo, ma bensì che si formi glicol e questo si trasformi in aldeide per la reazione di sopra.

La glicerina scaldata col bisolfato potassico dà acroleina: da una parte ha luogo condensazione per eliminazione di acqua, e dall'altro lo stesso mutamento del glicol:

CH2.OH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>
1 -	N ~	1
CH.OH	CH	CH
	I	L
CH2 OH	CH. (OH)2	CH.O
glicerina	idrato di acroleina	acroleina

Tutte queste reazioni avvengono ad alta temperatura ed in presenza di corpl disidratanti.

Se consideriamo il passaggio di glicol in aldeide possono avverarsi i seguenti casi:

Due molecole mutano reciprocamente OH e H. Questa reazione è senza anologie.
 L'O di un ossidrile lascia il suo H e si congiunge con un H dell'altro ossidrile

ed un H legato al C; anche questa reazione è improbabile.

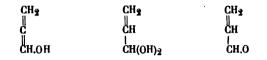
3. Ha luogo formazione di anidride fra i due gruppi OH, è l'ossido di etilene formato subisce una trasposizione; il comportamento dell'acido lattico dei muscoli conduce a questa ipotesi.

4. Un idrossile forma acqua con un H dell' altro C, come nella formazione dell'etilene, e si produce alcool vinilico, che si trasforma in aldeide per trasposizione molecolare: questa ipotesi può usarsi per le aldeidi, ma non per l'acido lattico, poichè in questo caso dovrebbe formarsi acido acrilico, che non può trasmutarsi in acido lattico.

# 118

S. Lo stesso processo precedente, ma dopo l'uscita dell'acqua essa si somma nuovamente in altro modo.

Fra tutti questi casi l'ultimo secondo l'autore è il più probabile. L'alcool propilico perdendo acqua dà propilene, e questo per l'azione dell'acido solforico riprende l'acqua e dà alcool isopropilico; nel caso nostro basta ammettere che ne:l'alcool vinilico l'addizione dell'acqua avvenga da se stessa; la formazione dell'acroleina si spiegherebbe così:



cioè escono prima due molecole di acqua e si produce un alcool che assorbendo acqua dà idrato di acroleina e perdendola nuovamente acroleina.

L'autore applica infine queste considerazioni alla fermentazione, osservando che i processi di fermentazione alcolica e lattica possono anche spiegarsi coll'alternativa addizione ed eliminazione di acqua.

Però non può rappresentarsi il processo di fermentazione con una formola chimica non essendo conosciuta la costituzione degli zuccheri.

SCHOTTLAENDER-Sopra due nuovi derivati metallici della glicerina.

Indipendentemente dall'accennare alle varie condizioni che influiscono sui risultati conseguiti dall'autore, egli ottenne un composto speciale dall'azione del permanganato di potassio sopra un miscuglio di glicerina e di liscivia di soda, al quale attribuirebbe la formola  $(C_3H_5)_2Na_2MnO_6$ . Modificando poi opportunamente la reazione, e facendo intervenire l'idra:o di stronziana, consegui un secondo derivato, al quale crederebbe potersi assegnare la formola:  $(C_3H_5)_3SrMnH_3O_9$ .

D. OTTOKAR CECH-Intorno allo zucchero gregio centrifugato.

Ha per iscopo di additare le condizioni sotto cui raggiungere con questo mezzo quel risultati che bene spesso i fabbricatori non seppero conseguire.

BREVI COMUNICAZIONI & NOTIZIE TECNICHE:

1. Processo per argentare e dorare il filo di cotone, di lana e di seta del Dr. Artus.

2. Metodo per apparecchiare il lievito così che possa lungamente conservarsi, dello stesso.

3. Pasta e polvere atte a rafforzare la fermentazione, del Wimmer.

4. Osservazioni del Dr. Gessert sopra il rosso di antracene.

#### Num. 4 (25 gennajo)

F. A. FLUCKIGER-Comunicatione relativa ai saggi degli olii.

Prende a considerare gli olii grassi ed eziandio gli eterei, e qual reazione meglio caratteristica per distinguerli si ferma sopra quella già nota dell'acido solforico, tanto solo che unito con altri acidi. Trova che la maggiore difficoltà nell'uso di questo reagente sta nel grande sviluppo di calore che ha luogo; e questo sarebbe da lui allontanato sciogliendo l'olio nel solfuro di carbonio.

C. WEIGELT-Intorno all'azione dell'aria sul mosto.

Sono osservazioni che si riferiscono al processo di assoggettare il mosto all'aereazione. L'autore instituisce una serie di ricerche comparative sopra il mosto non aereato e sopra il medesimo aereato. Nota una diminuzione di peso specifico in quest'ultimo, ma per separazione di materie, tra le quali non entra lo zucchero, la cui quantità troverebbesi anzi lievemente aumentata.

DR. M. REIMANN-L'acida silicico amorfo impiegato a fissare le materie coloranti. È una proprietà riscontrata nell'acido silicico, la quale si lega a quella di altre sostanze polverose che fissano sopra sè stesse, con una certa forza, le materie coloranti solubili nell'acqua. L'acido silicico ha comune questa proprietà con altre sostanze che gli sono affini; il cotone, p. e., trattato prima col vetro solubile la acquista in grado eminente.

Manifestasi in modo speciale coi colori dell'anilina.

BREVI COMUNICAZIONI O NOTIZIE TECNICHE : ·

1. Separazione dell'argento dal rame nel processo con cui questo metallo si lavora per via umida, di F. Claudet.

2. Metodo perfezionato con cui apprestare la concia al peli destinati alla fabbricazione del feltro.

3. Mastice colorato che si solidifica grandemente in breve tempo, del Böttger.

4. Sopra un modo dietro cui feltrare gli acidi forti, di James St. Clair Gray.

5. Metodo mediante il quale levare dalla latta uno strato di vernice che vi fosse sovrapposta, di *H. Emsmann*.

6. Perfezionamento nella fabbricazione del carbone di ossa, di Pilon e Comp.

7. La canfora ed il cloruro di alluminio nel preservare dalla putrefazione.

8. Dichiarazioni relative alle esplosioni delle caldaje a vapore, di R. Warner.

9. Sopra le batterie galvaniche, per Chuteaux.

10. Intorno ad una particolare sofisticazione del sapone nero.

# Num. 5 (1 febbraio)

V. MEYER e H. HLASIWETZ — Sopra la costituzione dei composti appartenenti al gruppo della canfora.

Questo argomento è stato trattato separatamente dai due autori, e le memorie si trovano anche pubblicate nei *Berichte* ecc. di Berlino del 1870.

La canfora  $C_{10}H_{16}O$  perdendo  $H_{2O}$  dà cimene  $C_{10}H_{14}$  acquistando 30 dà l'acido canforico  $C_{10}H_{16}O_4$ . Weyl che aveva considerato la canfora come un acetone ammise nell'acido canforico i due gruppi:

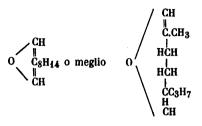
Il Meyer (Berichte ecc. di Berlino, 1870 p. 116) invece vi ammette due carbossili COOH esprimendone perciò la costituzione con la formola

$$C_8H_{14}COOH$$

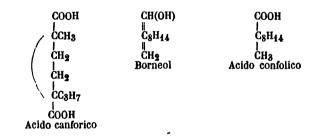
Per provare quella ipotesi distillò l'acido canforico sulla calce; ma non ottenne l'idrocarburo  $C_8H_{16}$  forse perchè l'acido canforico dà facilmente l'anidride e perciò secondo la temperatnra a cui si opera o si ottiene un sublimato di anidride, o pure florone  $C_9H_{14}O$ , prodotto dalla scomposizione di questa colla calce. Prese allora la via indiretta di dimostrare che l'acido canforico non è un acido acetonico perchè non si combina all'idrogeno nascente sviluppato dall'amalgama di sodio, e perchè non contiene il gruppo OH non reagendo il canforato di etile  $C_{10}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$  col cloruro di acetile.

Dall'altro lato osserva che la canfora fornendo cimene deve probabilmente contenere un nucleo  $C_6$ , a cui gli altri quattro atomi di carbonio sono congiunti come catene laterali. Dal fatto che nell'ossidazione della canfora queste catene laterali restano intatte, inferisce che gli atomi di carbonio del nucleo non formano una catena chiusa come nei composti aromatici, nei quali le catene laterali sono trasformate costantemente per ossidazione in carbossile COOH (leggi Kekulé).

Per le esperienze di Tollens e Fittig la canfora non è un'aldeide; non è neppure un alcool non producendo un derivato acetico. Assegna perciò alla canfora la costituzione seguente:



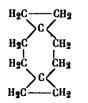
considerando che il gruppo  $C_8H_{14}$  deve avere relazione colla costituzione del cimene della canfora, il quale è stato considerato come metilisopropilbenzina. Ammessa per la canfora tale costituzione, l'acido canforico, il borneol e l'acido canfolico hanno le costituzioni espresse come siegue:



Il Hlasiwetz (Berichte ecc. di Berlino, 1870, 539) osserva prima di tutto che il trattamento della canfora col cloruro di acetile era già stato fatto da Boubigny (Chemisches Centralblatt, 1868, p. 831), il quale però avendo preparato la canfora sodata e potassata riuscì ad introdurvi per l'azione del cloruro di acetile, dell'ioduro di etile ecc., radicali acidi e alcoolici.

In quanto alla costituzione del nucleo  $C_3H_{44}$  dice ch'essa non può interpretarsi partendo dal cimene, dopochè Fittig, Köbrick e Jilke hanno mostrato che non si forma questo solo idrocarburo nel trattamento della canfora col cloruro di zinco.

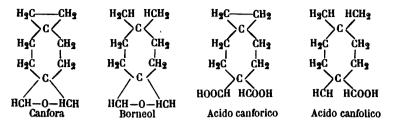
Hlasiwetz per rappresentare la costituzione della canfora parte dalla sintesi di un terpene fatta da Bauer (Sitzungsb. der Wien Akademie, 58, p. 1025) trasformando il diamilene in bromuro  $C_{10}H_{20}Br_2$ , questo per l'azione della potassa in rutilene  $C_{10}H_{18}$ , il cui bromuro  $C_{10}H_{18}Br_2$  fornisce pol il terpene  $C_{10}H_{16}$ , la costituzione del quale crede potere indicare così :



120



E supponendo che questo idrocarburo sia la base dei composti del gruppo della canfora, rappresenta questi colle seguenti formole, invero poco probabili:



L'A. crede che i risultati di alcune ricerche, colle quali si trova occupato insieme a Bauer, sull'acido pimelico  $C_7H_{12}O_4$  e sopra altri derivati della canfora, tendono a confermare queste formole di struttura.

L. CARIUS - Sopra l'analisi elementare.

Il metodo è fondato sull'ossidazione della sostanza, mediante l'acido nitrico, in tubi chiusi al cannello.

BREVI COMUNICAZIONI:

1. Sull'uso di alcune sostanze in polvere nei processi fotografici.

2. Nuovo metodo di operare col collodio al bromuro d'argento nelle prove fotografiche, di *Carey Lea*.

3. Intorno all'influenza dell'elettricità sopra le lamine di una soluzione di saponina, di Van der Mensbrugghe.

4. Modo di comportarsi di alcune sostanze esplosive o facilmente inflammabili, quando vengano attraversate da scintilla d'induzione.

#### Num. 6, (8 febbraro)

A BUTLEROW — Sopra la struttura chimica di alcuni carburi d'idrogeno non saturati.

La maggior parte dei chimici ammettono che nei cosidetti idrocarburi non saturi non sia contenuta alcuna affinità di carbonio libero, ma che al contrario gli atomi di carbonio siano fra loro legati per due o tre affinità.

Lo scopo di Butlerow è di confermare con nuovi fatti questa ipotesi.

Infatti ammettendola come giusta non deve potersi produrre un idrocarburo  $C_5H_{10}$  dall'alcool amilico ancor sconosciuto :

	C(CH3)3
come pure il l'isobutiler	CH <sub>2</sub> OH
	С(СН3) <u>2</u>    СН <u>2</u>

non deve poter dare origine al crotonilere  $C_4H_6$ . Butlerow prepara l'isobutilene trattando l'ioduro d'isobutile (dall'alcool di fermentazione) con la potassa; ottjene poi il bromuro d'isopropilene, il quale gli dà per l'azione della potassa il bromuro d'isocrotile  $C_4H_7$  Br, liquido che bolle a 91°. Esso non reagisce colla potassa acquosa, con la potassa alcoolica o con l'alcolato sodico dà l'etere etilisocrotilico  $C_4H_7OC_2H_5$ , ma punto crotonilene.

Questo etere è un liquido più leggiero dell'acqua, che bolle a 92-94° e si combina 46 direttamente con bromo fornendo  $C_6H_{12}Br_2O$ , e scaldato con  $H_2SO_4$  diluito da acetone.

Il bromuro d'isocrotile non reagisce con l'acetato potassico a 430-450°; con l'ossido di argento dà un acido della formola del butirico; pel trattamento con la potassa solida dà un acido il cui sale di argento ha la formola  $C_6H_{14}AgO_2$  del copronato: lo stesso bromuro o il suo etere ossidati con bicromato potassico e acido solforico forniscono solamente acido acetico.

Butlerow tenta inoltre di ottenere il propilene  $CH_2-CH_2-CH_2$  scaldando con rame, sodio, amalgama di sodio e zinco un miscuglio d'ioduro di metilene  $CH_2I_2$  con cloruro, bromuro o ioduro di etilene, ma ottiene sempre etilene onde deduce che la molecola ( $CH_2$ )<sub>3</sub> non può esistere.

Scaldando ioduro di metilene, cloruro di etilidene e zinco invece del propilene  $CH_3-CH_2=CH_2$  che avrebbe dovuto formarsi si forma cloruro di vinile  $C_2H_3CI$ .

BREVI COMÚNICAZIONI E NOTIZIE TECNICHE :

1. Modo di riconoscere se lo strato di cui fossero rivestiti alcuni metalli, sia di vero argento.

2. Metodo per riconoscere la tela nei tessuti misti.

3. Applicazioni varie della glicerina.

4. Modo con cui migliorare un mosto di qualità scadente.»

# (Num. 7 (15 febbrajo)

DR. G. KUEHN — Ricerche inforno all'influenza dell'alimento sulla produzione del latte nella vacca.

Precedenti ricerche conducevano già ad ammettere che quand'anche questo animale trovisi assoggettato a differenze considerevoli nella composizione dell'alimento, non si trovassero poi queste (prescindendo dalla quantità dell'acqua) in corrispondente relazione nei singoli componenti del latte; e ciò in opposizione a quanto è dato di osservare negli altri animali.

Il presente lavoro ha per iscopo di raffermare le mentovate osservazioni con una più larga scala d'indagini, assoggettando quattro vacche, per un dato periodo di tempo, ad un grado diverso di nutrizione così nella quantità come qualità dell'alimento. I risultati di tali ricerche sono epilogati in ispeciali tabelle che danno a vedere la guantità del latte somministrato dall'animale, quella della totalità della materia fissa, non che della sostanza grassa, della caseina, dell'albumina e dello zucchero in particolare. Per due degli animali che servirono a queste ricerche, trovansi annesse altresì due tavole nelle quali veggonsi graficamente delineate le osservazioni giornaliere.

Dalla somma di esse l'autore è condotto a constatare la realtà delle variazioni ben fievoli, che, sotto le precitate influenze, hanno luogo nei componenti principali del latte. Nell'economia rurale non sarà dunque giammai a credere che si possa conseguire, mediante una differente alimentazione della vacca, il tramutamento di un latte ricco in caseina in latte ricco di materia grassa, e sarà piuttosto da rivolgere l'attenzione alla qualità delle razze, non che alla scelta degli individui.

FLECK — Ricerche sopra il malto apparecchiato senza germogliazione.

Trova che il quesito di apprestare il malto per via chimica debba essere risolto, quando si riesca a far opportunamente agire sopra l'orzo gli acidi minerali diluiti.

Instituisce dapprima una serie di ricerche colle quali determina la quantità di materie solubili perdute dall'orzo mediante la sua macerazione nell'acqua e negli acidi diluiti. La minor quantità è tolta dall'acqua pura, e la maggiore dall'acqua contenente l'uno per cento di acido solforico. Trova inoltre che parte dell'acido adoperato viene assorbito dall'orzo, il quale perde invece una certa quantità di acido fosforico, con danno della facoltà sua nutritiva. Bisogna quindi studiare le condizioni, sotto cui conseguire la tramutazione dell'orzo in malto senza incorrere in questo inconveniente; e reggiunse egli lo scopo limitando la quantità dell'acqua acidulata alla stretta misura necessaria per il gonflamento dell'orzo.

Spinte le sue ricerche anche all'influenza della temperatura, ottenne un ottimo malto molle e farinoso con saggi instituiti ai 40° C., senza che in essi siasi manifestata traccia di germogliazione. L'autore conchiude pertanto che questa può ammettersi nell'apprestamento del malto col vantaggio inoltre che col nuovo sue metodo l'operazione si stringe a soli tre o cinque giorni di tempo, e che la quantità del prodotto raggiunge una somma cui non si arriva coll'ordinario processo della germogliazione (Bierbrauer N. F. I. N. 8).

BONTEMPS - Coloramento del vetro mediante l'azione dei raggi solari.

L'autore espone una serie di osservazioni sopra le tinte acquistate da alcuni vetri lungamente esposti ai raggi del sole. Non accetta la spiegazione datane dal Pelouze, e ritiene che i fenomeni i quali, in tal caso, più commemente si palesano, il passaggio cioè dal giallognolo al rosso cipolla, e poscia sotto una più lunga influenza della fuce al puro violetto, debbansi attribuire all'azione degli ossidi del ferro e del manganese. L'ossido ferroso comunica al vetro una tinta azzurrigna, e gialla l'ossido ferrico; il colore verde dei vetri contenenti ferro deriva dal miscuglio di giallo ed azzurro dovuto ai due ossidi. L'ossido di manganese colora il vetro in violetto; e le diverse qualità di ossido di manganese adoperato nelle fabbriche del vetro contengono ossido ferrico: la forza però colorante del manganese è ben più forte di quella del ferro.

Egli ammetterebbe pertanto che i raggi solari portino dapprima il ferro ad un grado più elevato di ossidazione, in modo che il vetro acquista una tinta gialla; poscia sotto la continuata influenza della luce l'ossigeno si porterebbe sul manganese, e mesculandosi in tal modo un debole colore violetto col giallo languido prodotto dal ferro ne risulterebbe la tinta rosso-cipolla, che passerebbe per ultimo al violetto prolungandosi l'unione dell'ossigeno col manganese. (Polyt. Notizbl. XXVI. II.)

#### Num. 8 (22 febbrajo)

DR. KOSMANN — Confronto dei risultati conseguili per il pudlaggio del ferro nei forni ordinarii ed in quelli con generatori a gas del Siemens.

Risultando da apposite ricerche di confronto che il rapido lavoro dei forni ordinarii incontra un ritardo in quelli a generatore, con nocumenti nella stessa qualità del ferro, e considerando l'influenza esercitata dalle scorie nel processo chimico dell'operazione, egli assoggetta ad analisi quelle ottenute tanto dall'un come dall'altro dei due sistemi di forni, e dai risultamenti avuti viene a discutere le ragioni delle differanze che s' incontrano.

I forni del Siemens potranno incondizionatamente usarsi in que' casi nei quali sia necessaria una temperatura molto elevata, o non si possa impiegare che un cattivo combustibile, inetto a produrre il voluto grado di scaldamento; così pure negli altri casi in cui si richiegga, qual essenziale condizione, una temperatura debitamente regolata, ed anche una determinata qualità di flamma; come altresì in quegli altri nei quali si possa disporre di una forza motrice somministrata dall'acqua, o dallo stesso vapore originato per lo scaldamento di altri forni, essendovi allora un considerevole risparmio. Ma sarà invece ben dubbia la loro opportunità, quando si possa di sporre di un buon combustibile, e quando si rendesse necessario per i motivi il vapore somministrato da un fuoco apposito. (Grimm' s berg. n. h. Jahrb. XIX, 344).

L. EICH — Sopra il metodo di amalgamazione dei minerali d'argento del Kröncke. È un metodo per il guale il Kröncke ebbe un privilegio al Chili, e che in forza degli

eccellenti risultati che' vi si scorgono, richiamò altamente l'attenzione dei tecnici di tutte le coste occidentali dell'America meridionale. Ora essendo l'autore venuto a cognizione dei materiali impiegati dal Kröncke nel suo stabilimento, istituì una serie di ricerche atte a dare la teoria delle reazioni che devono aver luogo. Dietro ciò i punti essenziali di questo metodo sarebbero, l'adoperare soluzioni calde concentrate di cloruro di rame e di sale comune, e particolarmente di quest' ultimo per tenere sciolta una maggiore quantità di cloruro di rame, ed impedire la formazione di un sale di rame basico; il lavorare sopra il minerale finamente macinato e perfettamente secco, acciocchè imbevasi agevolmente della soluzione salina; il regolare le quantità del cloruro di rame, e del piombo e zinco amalgamati al mercurio, così che non vi abbia eccesso di questi ultimi metalli; e per ultimo il lavorare possibilmente sempre sopra la stessa qualità di materiale, e quando avesse a mutarsi instituire alcuni saggi in piccolo, per modificare, secondo i risultati, le quantità dei corpi posti in azione. (B. n. Hüttemm. Z. XXX, 29)

F. W. DAUBE — Sopra la materia colorante cristallizzata della curcuma.

Con questo lavoro ritorna il Daube sopra ricerche sue anteriori, e sarebbe ora riuscito ad isolare la predetta materia colorante, o *curcumina*, cristallizzata. Tentò le prime sue prove sopra la così detta resina di curcuma, ed essendovi sopra questa accertato che, mediante il benzolo a freddo, arrivava a separarvi, avvegnachè in piccola quantità, la curcumina quasi pura, passò a lavorare direttamente sulla radice col mentovato solvente e vi riuscì.

Descrive egli la forma cristallina della nuova sostanzo, e ne nota le varie proprietà, tra cui i fenomeni di fluorescenza della sua soluzione quali sono dati dalla tintura di curcuma. Dà combinazioni col piombo, collo zinco, collo stagno, col rame ecc.; e la sua composizione corrisponderebbe alla formola:  $C_{10}H_{10}O_{13}$ . Studia le particolari reazioni di coloramento che sono somministrate dalla curcumina, com'era da aspettarsi, molto più fortemente che dalla tintura di curcuma, e presenta un paralello tra il modo differente di palesarsi le stesse reazioni sulla carta di curcumina, secondochè sieno date dagli alcali oppure dal'acido borico.

Spinge per ultimo le sue ricerche intorno alla reazione speciale di questo acido sino al punto cui erano state condotte dagli studii dello Schlumberger, e perciò sino alla produzione della rososcianin<sup>4</sup> e della pseudocurcumina. Egli raffermò pienamente quanto su questo argomento erasi pubblicato dallo Schlumberger, ed anzi riusci ad avere direttamente la pseudocurcumina dalla curcumina cristallizzata, togliendo in tal modo il dubbio che potesse originarsi dalle resine che la accompagnavano nelle ricerche dello Schlumberger, e facendo vedere che dee effettivamente essere od un prodotto di sdoppiamento della curcumina, od un prodotto secondario della scomposizione della rososciamina. Tentò di determinare la composizione di quest'ultima, ma i risultati delle varie analisi discordarono troppo fra loro, dimostrando ch'egli stesso non era ancora riuscito a conseguire pura questa sostanza.

(Journal für praktische Chemie II, 86).

PREDERKING — Saggio degli eteri etilico ed acetico.

Per determinare l'alcole che in essi vi fosse contenuto il Prederking raccomanda la glicerina. Agitati fortemente volumi uguali di questa e di etere, l'alcole (quando vi sia) passa nella glicerina aumentandone il volume, che di altrettanto scema nell'etere. (Polyt. Notizbl. XXVI, 48).

EULENBURG & WOHL - Il carbone proposto quale antitodo.

Partendo essi dal fatto che il carbone animale lasciato lungamente a digerire in una soluzione di acetato di piombe vi separa la maggior parte di questo metallo, mentre nel liquido rinviensi l'acido acetico libero, e riferendosi al consimile modo di comportarsi di altre sostanze verso il carbone, prendono argomenti per proporre l'uso del carbone quale antidoto di parecchi veleni, e degli stessi vapori del fosforo.

(Ausfürlich Pol. Journ. 198, 435).

R. S. DALE & C. SCHORLEMMER — Preparazione dell'alizarina artificiale. (Bericht. Che misch, Gesellschaft zu Berlin. 1870. 838).

Riduzione dell'argento dai vecchi bagni, mediante l'ossalato di sodio.

Precipitato con questo sale, viene poi il metallo ridotto in crogiuolo coll'aggiunta di carbonato sodico. (Photogr. Arch. 11, 330)-

F. STOLBA — Processo per istagnare il rame d'ottone ed il ferro a freddo e senza apparecchi. (Pol. Journ. 198, 308).

W. H. BALMAIN e V. MENZIES — Conservazione e spedizione dell'acido solforico in recipienti di ferro (Bericht, Chem, Gesellschaft, III, 838).

M o d o di conoscere il vero benzolo estratto dal bitume del carbone fossile, in confronto di quello del petroleo ecc.

Il Brandberg consiglia a ciò un pezzettino di pece colorato in una provetta nella quale si versa il llquido sopra cui fare il saggio. Il vero benzolo di buona qualità scioglie tosto la pece in un llquido bituminoso, mentre quelle del putroleo e gli eteri di esso, si trovano appena colorati anche dopo il termine di più ore (D. indusir. Zeitung 1861, 28).

Imbianchimento dei cotoni destinati all'impressione.

Le materie impiegate sono il latte di calce con successiva lavatura nell'acido cloridrico debitamente allungato, indi soda e colofonio, poscia un bagno di cloruro di calce, al quale segunon nuove lavature con acido cloridrico, e per ultimo con acqua. (Muster Zeitung XIX, 344).

DR. TRUHLING - Sopra i colori ad olio applicati allo stucco calcare.

Lo stucco, il quale dee trovarsi apprestato da una ventina di giorni incirca, si laverà con una soluzione di carbonato ammonico, per far passare a carbonato tutta la calce che ancora si trovasse libera. L'autore sconsiglia l'uso somune della lavatura cogli acidi, e farebbe soltanto eccezione per l'acido solforico. (Polyt. Notizbl. XXVI. 42).

JEAN PION – Preparazione dell'inchiostro della China.

L'autore, il quale dimorò lungamente alla China, riferisce che il nero fumo impiegato per il detto inchiostro si apparecchia tanto cogli olli e coi grassi, come col legno di pino o di altre piante molte resinose, quanto anche colla stessa resina. La finezza di questo nero dipende dal lento processo della combustione ivi tenuto. Il nero piùi fino sarebbe somministrato dal grasso di majale, ed a questo seguirebbe l'olio e gli altri grassi. Lo si staccia poi attraverso un sacchetto di seta, lo s' impasta con acqua e gelatina di bufalo aggiungendovi una tenuissima quantità di olli, lo si maneggia ben bene, e si mantiene ad una temperaturr di 55°, sino a tanto che la massa sia perfettamente omogenea. Si comforma appresso in guisa di focacce piatte, del peso di 1 a 2 funti, abbandonandole a sè per alcuni giorni. Trascorsi questi, lo si riscalda a pezzi in un bacino sui carboni, e lo si passa nelle forme nelle quali viene ben compresso. Il bel lucido che possiede, si consegue mediante spazzole pure imbevute di cera vegetale, colle quali per ultimo si stropiccia. (Deutsche Industr. Zeitung. 1870, 380). Il color e del legno di noce applicato ai legni teneri.

Si ottiene con una soluzione di permanganato di potassio o di solfato di magnesio. (Polyt. Notizbl. XXVI. 32)

#### The Journal of the Chemical Society

Fascicolo di gennaro 1871.

I. N. STORY MASKELYNE C DR. WALTER FLIGHT — Notizie mineralogiche, p. 1.

1. A proposito di un minerale già analizzato da Pisani che è un miscuglio di langite e di uno o più silicati alluminosi idrati, gli autori mostrano come il solfato basico di rame possa nascere dalla azione di una soluzione di solfato magnesico o calcico sulla malachite in presenza dell'acido carbonico.

#### 126

2. Danno l'analisi di uno opale proveniente dall'Abissinia, contenente 90, 562 di silice solubile, 2, 049 di silice insolubile, 5, 656 di acqua, 0, 933 di ossido ferrico, 0, 437 di calce, 0, 311 di magnesia e tracce di manganese.

3. Danno l'analisi di un minerale di Cornwall la cui composizione corrisponde alla seguente formula :

 $5\left\{\begin{array}{c} Ca_3(PO_4)_2\\ CaCO_3\end{array}\right\}+2CaF_2$ 

cioè fluoro-apatite nel quale un sesto del fosfato calcico è sostituito dal carbonato.

4. Danno l'analisi di alcuni minerali verdi di jona, miscuglo di epidote calcico con quarzo e varietà di serpentino qualche volta mischiato a dolomite.

5. Danno l'analisi di una varietà di vivianite già esaminata cristallograficameate dal Professore Rath (Pogg. Ann. CXXXVI, 403) e trovano che la composizione corrisponde alla formula dell'ortofosfato ferroso 3FeO,P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,8H<sub>2</sub>O; in altre varietà di vivianite trovano coll'ortofosfato ferroso, mischiato o combinato fosfato di ferrico e carbonato ferroso forse prodotti dalla decomposizione,

6. Danno l'analisi di alcuni campioni di *cronstedtite* rarominerale a cui Kobell avea assegnato già la formola  $3Fe''SiO_4+4(Fe_2)H_6O_6$ ; trovano che i risultati dati da un campione puro corrispondono a tale formula, fanno poi un accurato studio cristallografico di questo minerale il quale prasenta un interessantissimo caso di emimorfismo.

7. Danno infine l'analisi di un campione di *Pholerite* al quale il Capt. Ross avea dato il nome di *meerschaluminite*, e mostrano che ha la composizione dei foleriti:

# 2A1203,3Si024H20+Si02,H20.

11. W. H. PERKIN - Sopra alcuni derivati dall'antracene, (pag. 13).

Perkin ha preparato il diclorantracene  $C_{14}H_8Cl_2$  ed il dibromantracene  $C_{14}H_8Br_3$ , già studiati da Graebe e Lierbermann, ha osservato che l'uno e l'altro danno coll'acido picrico composti cristallizzati. Facendo agire sul biclorantracene ed il bibromantracene l'acido solforico fumante ha preparato due solfacidi, ai quali dall'analisi dei sali ha dato le formule

> C14HGCl2 (HSO3 HSO3 Acido disolfodiclorantracenico

#### C<sub>14</sub>II<sub>9</sub>B<sub>2</sub> { IISO<sub>3</sub> HSO<sub>3</sub> Acido disolfodibromantracenico

Per l'azione degli ossidanti questi due solfacidi mutano Cl<sub>2</sub> o Br<sub>2</sub> con O<sub>2</sub> dando l'acido solfantrachinonico

# $C_{14}H_6(O_2) \left\{ \begin{matrix} HSO_3 \\ HSO_3 \end{matrix} \right.$

Graebe e Liebermann aveano già mostrato che il dicloro o il dibromantracene danno ossidandosi l'antrachinone  $C_{14}H_8O_2$ ; anche Perkin narra avere ottenuto un risultato simile, facendo passare cloro nel biclorantracene sciolto nell'acido acetico cristallizzabile. Fa alcune osservazioni sulle proprietà ottiche dell'antracene e dei derivati. Mentre che l'antracene ed il diclorantracene sono tanto fluorescenti allo stato solido o di soluzione, non lo sono affatto allo stato di vapore e perciò in tale stato non assorbono quei raggi che producono la fluorescenza. Se si fa passare una scarica elettrica a traverso il vapore di antracene si ha una luce azzurra, la quale esaminata allo spettroscopio è continua e consiste di azzurro con poco verde.

Digitized by Google

III. HENRY E. ROSCOB - Ricerche sul Vanadio, parte terza, pag. 23.

L'autore ha dimostrato nelle sue memorie precedenti che il vanadio preparato riducendo il bicloruro con l'idrogeno assorbe e ritiene una quantità di questo gas. Il vanadio così idrogenato in contatto dall'ossigeneo dell'aria perde l'idrogeno e si muta in un ossido la cui composizione si avvicina alla formola V<sub>2</sub>O.

Descrive l'ossibromuro vanadico o tribromuro di vanadile VOBr<sub>3</sub> preparato dall'azione del bromo sul triossido ( $V_2O_3$ ) riscaldato al rosso; è un liquido di colore rosso oscuro fumante all'aria; a 180° perde bromo e si muta rapidamente in un corpo solido che è l'ossidibromuro VOBr<sub>2</sub>. Quest' ultima sostanza è solida, giallo brunastra simile all'ocra, deliquescente, nell'acqua si scioglie formando una soluzione azzurra di com posti ipovanadici ( $V_2O_4$ ).

Descrive il tribromuro VBr<sub>3</sub> preparato per l'azione dei vapori di bromo sopra l'azoturo di vanadio: ha la forma di un sublimato amorfo grigio oscuro; è pochissimo stabile e in presenza dell'aria si converte in  $V_2O_3$ ; è deliguescente, assorbendo l'acqua dà un liquido bruno.

L'autore non è riescito a preparare nè il pentabromuro, nè alcuno joduro.

Fa poi un esame accurato dei vanadati.

Fondendo insieme  $V_2O_5 = 3CO_3Na_2$  sviluppasi  $3CO_2$ ; trattando con acqua fredda il prodotto e precipitando la soluzione con alcool si ottiene *l'ortovanadato sodico* 

Questo sale è pochissimo stabile, in soluzione acquosa lentamente a freddo rapidamente a caldo trasformasi secondo l'equazione seguente :

Questo medesimo pirovanadato può ottenersi direttamendo fondendo V2O5 con

Una soluzione di tal sale trattata con CO<sub>2</sub> subisce la seguente trasformazione :

Dall'orto, dal piro e dal metavanadato sodico ottiene per doppia decomposizione i sali corrispondenti di calcio, bario, piombo ed argento, i quali sono in generale insolubili nell'acqua.

Rammenta i tre nativi vanadoti di piombo avere le composizioni seguenti :

metavanadato  $Pb(VO_3)_2$  Dechenite pirovanadato  $Pb_2V_2O_7$  Descoizite ortovanadato  $\{Pb_3(VO_4)_2\} + PzCl_7$  Vanadinite.

Prepara artificialmente quest'ultimo composto a cui attribuisce la costituzione di una trivanado-cloridrica piombica  ${}^{3VO''}_{Pb_5}$   ${}^{O_9}_{Cl}$ .

128

Prepara anche un pirovanadato basico  $2(Pb_2V_2O_7)+PbO$  mescendo soluzioni di acetato piombico e di pirovanadato sodico.

L'autore osserva infine che delle tre classi di vanadati i metavanadati sono più stabili, poi vengono i pirovanadati ed in ultimo gli artovanadati meno stabili di tutti, il che è il rovescio di ciò che avviene nei corrispondenti acidi fosforici. Quest'ordine di stabilità però par che s'inverta a temperatura elevata; dal che arguisce che i vanadati naturali che appartengono agli artovanadati han dovuto esser fatti a temperatura elevata.

#### Sedute della Società chimica di Londra

(dal Nature)

19 gennaro 1871 — Furono letti i seguenti lavori — Sull'azione dell' acido solforico sugli alcaloidi naturali, da Henry E. Amstrong — Scaldando a bagno maria la narcotina con acido solforico preventivamente diluito con egual volume d'acqua, aggiungendo poi ammoniaca al miscuglio si ottiene un corpo che immediatamente mostra le proprietà della metilnarcotina base che Matthlessen e Wright ottennero dall'azione dell'acido cloridrico sulla narcotina. La reazione ha dunque luogo secondo l'equazione

# $C_{22}H_{23}NO_7 + H_2SO_4 = C_{21}H_{21}NO_7 + CH_3HSO_4.$

Da questi risultati l'autore conchiude che deve essere abbandonata l'opinione di Gerhardt e Laurent che riguardavano questo corpo come una amide. Trattando in modo simile la codeina e sciogliendo la base ottenuta nell'acido cloridrico ottiensi up'idroclorato cristallizzato che ha la composizione del sale di codeina. La prima azione dell'acido solforico dunque converte la codeina in un isomero; per un'azione ulteriore elimina H<sub>2</sub>O da 2 molecole di codeina, quindi H<sub>2</sub>O da una sola molecola, e finalmente pare formarsi apomorfina, sul che però son da aspettarsi novelle prove, - Sull'origine dei nitrati nelle acque potabili da Ch. Ekin. — L'autore trovò acido nitrico nell'acqua di una sorgente, la guale è sottratta all'azione di materie animali in putrefazione; con ulteriore esame trovò che quest'acqua passava per uno strato fossilifero.-Sopra un alcaloide dalla scorza di cinchona non ancor descritto dal Dr. Howard. -Questo nuovo alcaloide è stato ottenuto dalle acque madri dei sali di chinina, è un olio giallo che non Luò essere abbastanza depurato per essere analizzato libero. La composizione del cloroplatinato corrisponde a quella trovata da Gerhandt nel cloroplatinato di chinina anidro. — Il signor Macleod presenta un piccolo artificio per servirsi degli eudiomedri che abbiano perduto la porzione esterna dei fili metallici.

2 febbrajo-Dopo eletti alcuni socii il prof. Frankland lesse una memoria : Sullo sviluppo dei funghi nelle acque potabili-Incominciò dal rammentare le esperienze fatte dal Dottore Heirsch alcuni mesi fa, con acqua infettata da materie di latrine: quando a tal'acqua si aggiungeva zucchero seguiva bentosto una specie di fermentazione ed appariva una ricca vegetazione di funghi. Il Prof. Frankland ha ora ripetuto ed esteso queste esperienze ed è giunto salvo una o due cccezioni agli stessi risultati. Però nel corso delle ricerche si accorse che i germi dei funghi non provengono necessariamente dalle materie delle latrine ma possono essere anche forniti dall'aria, anzi ogni acqua dopo un momentaneo contatto coll'aria ne contiene; il carbone animale non toglie questi germi. Si accorse inoltre che le materie deile latrine coll'acqua zuccherata non bastano ad alimentare la vegetazione dei funghi se non vi sono in presenza fosfati, e che l'acqua potabile quando contiene fosfati ed è stata esposta all'aria diviene capace di sviluppare una vegetazione fungoide ed altri organismi se si mescola ad orina, o ad albumina, o ad altra materia organica, vi si scioglie zucchero e si espone ad una temperatura estiva. Il Frankland anzi crede che lo sviluppo della vegetazione fungoide in un'acqua in cui si scioglie zucchero sia la reazione più sensibile per svelare piccolissime quantità di fosfati che sfuggirebbero agli ordinarii reat tivi e pure bastano a fare sviluppare i germi dei funghi. Però senza la presenza di un composto qualsiasi di fosforo non si sviluppa alcuna vegetazione. Un filosofo tedesco disse: • senza fosforo non evvi pensiero. • Ora deve dirsi invece: • senza fosforo non vi è vita. •

6 febbrajo - Dopo la solita elezione di socii si leggono i seguenti scritti - Sulla fabbricazione dello spirito di legno, di Chapman-L'autore incomincia dal notare le grandi difficoltà di avere esatte informazioni dai fabbricanti che custodiscono gelosamente i loro secreti. I legni principalmente impiegati per la distillazione sono guelli di quercia, di betula, di pruno, di pomo, di ortano, di frassino. Sono preferiti l'alloro spinoso (agrifogli), ed il tasso, ed evitati il pioppo, l'olmo e tutti i coniferi. Le storte sono di varie forme, sia di ghisa sia di ferro battuto protette esternamente da mattoni. I condensatori di ferro o rame sono costrutti in modo da dar passaggio a grandi volumi di gas e da permettere il pulimento freguente. La temperatura della distillazione influisce sui prodotti; se è più elevata dà più del così detto nafta o catrame. se è moderata più acido acetico. I prodotti liquidi della distillazione che si dividono in due strati sono trattati differentemente secondo lo scopo diverso che si propone il fabbricante. Dopo aver dato una lunga descrizione dei varii prodotti che si ottengono dalla distillazione del legno, l'autore dimostra il bisogno di introdurre più facili e più esatti metodi di stimare il valore commerciale di tali prodotti-Sugli effetti della pressione nell'assorbimento dei gas del carbone, di John Hunter-Con numerosi esperimenti dimostra: 1º che la quantità di gas assorbito cresce colla pressione a cui è sottomesso; 2º che lo stesso aumento di pressione produce lo stesso accrescimento di assorbimento nei varii gas-Sulla solubilità del fosfato esistente dalle ceneri delle ossa, nell'acqua contenente acido carbonico, di E. Warington.

#### Società reale di Londra

#### Comunicazioni riguardanti la chimica

12 gennajo -- Sul fluoruro di argento -; parte II, di Giorgio Gore-Continuazione di esperienze sul comportamento del fluoruro di argento in vasi di platino, di carbone e di varii fluoruri in contatto del cloro, del bromo e del jodo a varie temperature. Quando il fluoruro di argento è completamente scomposto dal cloro in vasi di platino al calore rosso, la reazione corrisponde colla seguente equazione:

#### 4AgF+4Cl+Pt=4AgCl,PtF4.

I vasi di criolite o di spatofluore furono trovati incapaci di ritenere il fluoruro di argento fuso. Altri vasi furono fatti fondendo varii miscugli di fluoruri terrosi ad alta temperatura, e sebbene avessero bella apparenza e potessero servire a qualche applicazione tecnica, pure non ritenevano neppur essi il fluoruro di argento fuso. Nè riusci meglio la prova di impastare fluoruri con creta e cuocere i vasi fatti a conveniente temperatura.

Il fluoruro di argento fu soltanto superficialmente scomposto dal cloro a 60° Fahr. durante 38 giorni. Quando è riscaldato a 230° Fahr. per quindici giorni in vase di pla-

17

tino col cloro fu pochissimo decomposto. Il cloruro di argento scaldato a fusione in un vase di platino e con cloro, corrose il vaso e formò un sale di platino come quando s'impiegava fluoruro di argento. Una soluzione acquosa di fluoruro di argento con cloro si scalda e sviluppa ossigeno secondo la seguente equazione:

#### $8AgFl+8Cl+H_2O=5AgCl+3AgClO+8HF+O$

o pure

# 7AgCl+AgClO3+8HFl+O.

Il gas acido cloridrico secco scompone completamente il fluoruro di argento fuso, ma vi agisce soltanto superficialmente a 60° Fahr. Il fluoruro di argento perfettamente anidro fu soltanto superficialmente scomposto dal contatto del bromo per 36 giorni a 60° Fahr. o per due giorni a 200° Fahr. Al rosso oscuro in vasi di platino fu'completamente scomposto da una corrente di vapor di bromo, una porzione di fluoro va via ed un'altra corrode il platino formando un composto insolubile di fluoruro di platino e bromuro di argento. In vasi di carbone alla stessa temperatura il fluoruro di argento è completamente convertito in bromuro, il vase corrodesi ed il fluoro sfugge in chimica combinazione col carbonio. L'azione del bromo sopra una soluzione acquosa di fluoruro di argento fu simile a quella del cloro. Una soluzione di fluoruro di argento diede copioso precipitato tanto con HBr che con HBrO3. Sotto l'influenza di una temperatura di 200° a 600° Fahr. in vasi di platino chiusi il jodio scompone il fluoruro di argento lentissimamente ed incompletamente senza corrodere il vaso e produce un composto poco stabile d'ioduro argentico, fluoro ed jodio, dal quale le ultime due sostanze si sprigionano al calor rosso.

Al calor rosso in vasi di platino il jodio produce ioduro d'argento ed in presenza del fluoruro argentico libero corrode il vaso formando fluoruro di platino; sviluppasi durante la reazione iodio e fluoro. In vasi di carbone alla stessa temperatura formasi ioduro di argento ed il vaso è corroso formandosi un fluoruro di carbonio gassoso; trattando una soluzione acquosa di fluoruro di argento con iodio ottengonsi risultati simili a quelli prodotti dal bromo e dal cloro; la suddetta soluzione dà copiosi precipitati con H1 e HIO3. È anche descritto in questa memoria un metodo di dosare il iodio; un peso noto d'iodio fu disciolto in alcool assoluto, una soluzione concentrata di nitrato argentico dosata fu aggiunta successivamente agitando sinchè il colore dell'iodio sparì del tutto. Il miscuglio fu evaporato, scacciato con un accurato riscaldamento l'acido nitrico libero ed il residuo si pesò. Il residuo fu allora riscaldato a fusione per convertire il iodato in ioduro e fu pesato nuovamente.



# NOTIZIE VARIE

40. 202.00

Nella seduta del 24 gennaro scorso della Società letteraria e filosofica di Manchester il Prof. Calvert narrò i risultati di alcune esperienze fatte sull'ossidazione del ferro a fine di riesaminare la composizione della ruggine dopo che ebbe ragione di sospettare non essere esatto ciò che ne è detto nei libri.

Egli trovò la seguente composizione a due campioni bene scelti di ruggine:

Sesquiossido di ferro	93,094	92,000
Protossido di ferro	5,810	6,177
Carbonato di ferro	0,900	0,617
Silice	0,196	0,127
Ammoniaca	tracce	tracce
Carbonato di calce	-	0, <b>29</b> 5

Da questo risultato egli deduce che la composizione della ruggine è molto più complicata di quella che è ammessa nei libri di chimica.

Narrò in seguito molti e lunghi esperimenti per indagare quanta parte prendessero alla formazione della ruggine l'ossigeno, il vapor d'acqua, e l'acido carbonico, dai quali ricava la conclusione, che non crediamo nuova, che l'acido carbonico promuove l'ossidazione.

Egli inoltre narra che una lamina di ferro immersa in parte in una soluzione di un carbonato o bicarbonato alcalino ed esposta nel resto all'aria atmosferica anche dopo due anni non diede indizio di ossidazione—Lo stesso avvenne se la soluzione alcalina fu fatta in acqua di mare.

L'American Chemist nel primo fascicolo di gennaro promette di occuparsi della chimica teoretica analitica e tecnica — Evvi un curioso articolo sull'arte del saggiatore 130 anni fa.

L'ultima parte degli Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles di Harlem per il 1870 contiene una memoria di S. A. Groshaus sui calori specifici del solidi, e liquidi, continuazione di altri lavori pubblicati nello stesso giornale; egli ha confermato i risultati di Kopp, cioè essere i prodotti dei calori specifici pei pesi atomici tra 6,3 e 6,5.

Digitized by Google

L'azione singolare dei nuclei a promuovere la cristallizzazione è stata conosciuta da molto tempo, ma esperienze recenti fatte da sig. Chandler Roberts, chimico alla Zecca di Londra vi aggiungono nuovo interesse. Le più piccole traccie di piombo, antimonio, bismuto o arsenico rendono la lega di oro e rame per le monete, cristallina e fragile a tal segno da renderla totalmente inadatta ad essere coniata. Questo effetto rimarchevole è prodotto anche guando l'ammontare del metallo nocivo non

eccede  $\frac{1}{1900}$  della massa della lega — A questa lega d'oro fragile può essere resti-

tuita la malleabilità coll'azione del cloro; tal processo è stato implegato con pieno successo alla Zecca di Londra.

Il signor Giannetto Besta prepara l'acido solforico fumante distillando un miscuglio di solfato ferrico polverizzato e fatto essicare sopra  $200^{\circ}$  con bisolfato di soda fuso  $S_2O_7Na_2+2SO_4NaH$  e ridotto in polvere, nelle proporzioni indicate dalle seguenti formole:

#### S207Na2+2SO4NaH+2Fe2(SO4)3.

La distillazione si fa in una storta di grès in un fornello a riverbero. (Annali del R. Museo Ind. Italiano di Torino)

Negli Annali del R. Museo industriale di Torino (Anno 1°, fasc. 8°) il Prof. Kopp pubblica un'importante memoria sui varj vardi di anilina, cioè: 1.° verde di aldeide; 2.° verde all'iodio; 3.° verde di Perkin; 4.° verde di Parigi.

Evvi pure inserita una importante memoria di Chimica agraria del Prof. A. Cossa, nella quale sono raccolte tutte le notizie sulla composizione della barbabietola da zucchero, che possono interessare coloro che vogliono intraprendere in Italia la coltivazione di gnesta pianta.

Il Prof. Frankland avendo più volte scaldato in tubi chiusi soluzioni di carbonato di ammoniaca e fosfato sodico a 450° per il Dr. Bastian a fine che quest'ultimo potesse ricercare se in tali soluzioni si sviluppassero organismi viventi, volle ripetere le medesime esperienze per conto proprio, prendendo tutte le precauzioni, perchè i tubi chiusi dopo di essere stati scaldati fossero sottratti alla possibile introduzione di aria e di tenuissimi germi per fessure che sogliono formarsi. Egli trovò dopo avere lasciato questi tubi a temperatura estiva per alcuni mesi che contenevano nella parte inferiore una piccola quantità di sostanza solida, la quale osservata al microscopio avea qualche volta l'apparenza di organizzata, ma sottoposta a reattivi mostrò non essere altra cosa che particelle di vetro distaccate dall'interno del tubo.

132

# Sull'alcool butilico normale

per

# A. LIEBEN professore e A. ROSSI primo assistente della scuola di chimica nella R. Università di Torino (4).

Dopo la scoperta dell'alcool butilico fatta da Wurtz nel 1852, negli olii residui della rettificazione dell'acquavite (fusel-oil) seguita da quella degli alcooli propilico, fatta da Chancel, e caproico fatta da Faget; si credette di essere arrivati ad una guasi completa cognizione della classe importante degli alcoli C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>OH, ed indirettamente a quella dei numerosi corpi che ne derivano. Era tuttavia da notarsi che il punto d'ebollizione dell'alcoole butilico era più basso di quello che avrebbe dovuto corrispondergli pel posto da esso occupato nella serie. Però la pronunziata analogia esistente tra le proprietà chimiche dell'alcool butilico e quelle degli alcooli etilico ed amilico non parevano lasciar dubbio che il nuovo alcool scoperto non dovesse appartenere alla stessa serie omologa. Era allora tanto profonda questa persuasione che in qualche manuale e in qualche memoria di chimica, al grado di ebollizione 109°, trovato da Wurtz e che non s'accordava con quello che gli sarebbe spettato per ordine di serie, ne veniva sostituito un altro che meglio corrispondeva alle idee ricevute. Da quel tempo in poi le cognizioni nostre dei fatti e il campo teorico si sono considerevolmente allargati. Friedel (2) scopriva che l'acetone trattato coll'idrogeno nascente produce un corpo della composizione dell'alcool propilico, che poco dopo dimostrava essere differente dall'alcool propilico di fermentazione (3).

Contemporaneamente Kolbe, prevenendo quasi i risultati sperimentali di Friedel, assegnava teoricamente a quell'alcool la costituzione di alcool secondario cioè di alcool metilico bimetilato. Poco dopo scopriva Wurtz (4) l'idrato di amilene, isomero dell'alcool amilico, lasciando così intravedere l'esistenza di un gran numero di alcooli isomeri, tra i quali noteremo particolarmente l'idrato di butilene che De-Luynes (5) ottenne dall'eritrite. Wurtz considerava questi

(2) Comptes rendus, LV, 53 (1862).

(4) Compt. rendus LV. 370 (1862).

18

<sup>(1)</sup> Una breve comunicazione dei principali risultati si trova nei Comptes rendus, LXVIII, 1561 (giugno 1869).

<sup>(3)</sup> Bullet. de la Soc. chimique de Paris (1863) 247.

<sup>(5)</sup> Ibid. LVI, 803; e Annal. de chimic et physique, (4), 11, 385,

alcooli come una classe speciale, il cui carattere essenziale consisterebbe nella facile decomposizione, tanto di loro stessi, quanto dei loro eteri con produzione di idrocarburi C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>. Kolbe (1) impugnava quest' idea rammentando antecedenti considerazioni teoriche (2) intorno all'esistenza possibile di alcooli primarii, secondarii e terziarii, e si sforzava di dimostrare essere l'idrato di amilene un alcool secondario. Questa dimostrazione, fondata sull'ossidazione dell'idrato di amilene e sopra considerazioni intorno ai punti di ebollizione, non era a ritenersi come assoluta, sia perchè Kolbe non era riuscito ad isolare l'acetone caratteristico, che contenesse un numero uguale di C dell'alcool, (supponendone solo la presenza) sia perchè Wurtz (3), il guale poco prima di Kolbe aveva pure esaminato l'ossidazione dell'idrato di amilene, mostrava che l'amilene forniva i medesimi prodotti di ossidazione. Era guindi sempre lecito di considerare gli idrati di C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> come una classe particolare di alcooli non compresa nelle categorie di Kolbe : così con Wurtz e molti altri, la pensava anche Kekulé.

Un' altra via oltre quella seguita da Kolbe per la prognosi di alcooli isomeri, doveva condurre press'appoco al medesimo risultato. Le idee della quadrivalenza del carbonio e della saturazione reciproca degli atomi, alle quali Kekulé in particolare aprì, sì larga strada nella scienza, dovevano condurre a riconoscere poter esistere solo un alcool metilico, uno etilico, due alcooli isomeri propilici, quattro isomeri butilici ecc., ecc. e a prevederne teoricamente la costituzione. Non ostante un accordo apparente, queste idee ed i risultati ai quali conducono non sono identici a quelli di Kolbe. Il numero delle isomerie ammesso da Kolbe è molto più considerevole (4) di quello

(1) Annalen der chemie und pharmacie CXXXII, 103.

(2) Ibid. CXIII, 307.

(3) Compt. rendus, LVIII, 974.

(4) Per far comprendere questa differenza che non viene sempre debitamente apprezzata, giova citare un esempio che togliamo da una nuova memoria di Kolbe « Intorno la costituzione chimica dei carburi d'idrogeno.» Secondo Kolbe vi esistono non meno di quindici carburi d'idrogeno isomeri  $C_5H_{12}$ ; mentre, secondo la nostra opinione (cioè partendo dalla quadrivalenza del carbonio, supponendo uguali le sue quattro volenze, ed evitando di assegnare un posto privilegiato qualsiasi ad uno degli atomi di carbonio) non possono esistere che tre isomeri  $C_5H_{12}$ , cioè :

CH3	CH3 CH3	CH3
CH <sub>2</sub>	$\sim$	CH <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub>	СН	CH <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	-
CH3	CH <sub>3</sub>	

dedotto dalle idee sopraccennate, le quali vengono oggi accettate dalla maggior parte dei chimici.

Giova sperare che l'esperienza deciderà fra queste opinioni contradditorie.

Il compito più importante per l'investigatore su questo campo era quello di approfondire sperimentalmente le isomerie, preparare nuovi alcooli, investigarne con cura la costituzione ed acquistare così una misura certa per giudicare tra le soprariferite ipotesi, nessuna delle quali mostrava il carattere di evidenza matematica. L'esperienza e non la teoria deve decidere quanti alcooli isomeri esistono, quale sia la loro costituzione e finalmente quale teoria sia la vera.

Un passo importante per risolvere la questione fu fatto col lavoro di Butlerow (1) sull'alcool butilico terziario, preparato per l'azione dello zinco-metile sull'ossicloruro di carbonio o sul cloruro di acetile. Col medesimo metodo preparò in seguito altri alcooli terziarii. Uno di noi fece conoscere per via sintetica (introducendo etile in-

nei quali sono compresi i quindici di Kolbe. Kekulé stesso ha qualche volta oltrepassato i limiti tracciati dalle idee menzionate, alla cui fondaz ione ha preso una parte tanto considerevole. Così per esempio egli ha accennato (Bullet. de la Soc, chimique de Paris nouv. sér. III, 403) l'esistenza possibile di tre (invece di due) alcooli propilici, isomeri, la cui differenza si può rappresentare colle formule seguenti :

I	Ш	Ш
CH3	CH3	CH3
CH <sub>2</sub>	H-COH	CH3C-OH
н-с-н	CH3	Н
ОН	-	

Egli è evidente che le formule II e lil rappresentano corpi differenti soltanto alla condizione, o che le quattro valenze del carbonio non siano uguali, o che la posizione relativa degli atomi nello spazio (a noi completamente sconosciuta) eserciti una qualche influenza. Nel senso di ambe le ipotesi, i casi di isomeria non si limiterebbero ai tre dianzi accennați. Seguendo, per esempio, la seconda supposizione si potrebbe considerare

differente da I, può darsi che differenza di tal natura esista tra l'alcool propilico normale attivo e quello inattivo. Crediamo pertanto essere più utile ai progressi della scienza l'attenersi per ora all'ipotesi più semplice (supporre cioè eguali le quattro volenze del carbonio e far astrazione della possibile influenza della posizione degli atomi nello spazio) ed abbandonarla solo quando nuovi fatti accuratamente studiati, vengano a dimostrarne l'insufficienza.

(1) Bullet. de la Soc. chimiche de Paris, nouv. sér., II, 406.

135

vece di cloro nell' etere clorurato) l'alcool butilico secondario (1) e dimostrò essere questo corpo identico all' idrato di butilene di De-Luynes la cui costituzione non era stata fino allora determinata sperimentalmente (se non in quanto il nome lo indica). Cresceva così la probabilità, giusta quanto trovasi esposto in quella memoria, che i così detti idrati di carbonio  $C_nH_{2n}$ , non formassero una classe speciale di alcooli.

Erano conosciuti oramai tre dei quattro alcooli butilici isomeri, che la teoria della guadrivalenza del carbonio e della saturazione reciproca degli atomi lasciava prevedere; e la loro costituzione, stabilita sperimentalmente, andava d'accordo colla teoria. Maggiore pertanto era l'interesse, che si annetteva alla scoperta del guarto, il quale secondo la teoria doveva essere l'alcool butilico primario e normale (propilcarbinol, secondo la nomenclatura di Kolbe). Già l'anomalia dianzi menzionata del punto di ebollizione rendeva probabile, che l'alcool butilico di fermentazione non fosse il normale. e che quindi non appartenesse alla serie omologa degli alcooli etilico e propilico. Erlenmeyer (2) lo provo mostrando che l'alcool butilico di fermentazione dà all'ossidazione dell'acido isobutirico. Probabilmente Schöyen (3) ebbe fra le mani l'alcool butilico normale, quando, facendo reagire il cloro sul dietile, trasformò il primo prodotto di sostituzione C<sub>4</sub>H<sub>0</sub>Cl, nell'alcool corrispondente. Esso però lo ritenne per l'alcool butilico di fermentazione, e avendone ottenuto pochissimo e impuro, non ne descrisse le proprietà, ma limitossi all'ossidazione, che gli fornì l'acido butirico.

Oltre i metodi riferiti, i quali avevano permesso di ottenere gli alcooli butilici secondario e terziario, gli alcooli degli acetoni ed i così detti idrati di  $C_nH_{2n}$ , in questi ultimi anni si tentarono altre vie per giungere alla scoperta di nuovi alcooli.

Prima Pelouze e Cahours, e poscia Schorlemmer prepararono alcuni alcooli per mezzo dei carburi d'idrogeno saturi  $C_nH_{2n+2}$ , introducendo prima Cl e poi OH al posto di H. Schorlemmer diede a questo metodo un carattere sintetico adoperando i radicali alcolici. Linnemann e Siersch ottennero gli alcooli metilico, etilico ed isopropilico, trasformando in alcooli le ammine preparate col metodo di Mendius dai cianuri. Butlerow ed Ossokin esaminarono

(3) Ibid. CXXX, 233.

136

<sup>(1)</sup> Sitzungsbericht d. K. Akad. d. Wiss. Wien., luglio 1866, ed Annalen der chemie und pharmacie CXLI, 236 e CL, 87.

<sup>(2)</sup> Annalen der chemie und pharmacie suppl. V, 337.

l'azione della glicol-iodidrina sullo zinco-metile e lo zinco-etile. Linnemann ridusse per mezzo dell'amalgama di sodio le anidridi acetica e propionica negli alcooli etilico e propilico normali. Erlenmeyer preparò dell'alcool isopropilico per l'azione dell'acido iodidrico sulla glicerina, ed insieme a Wanklin ottenne in modo simile dell'alcool essilico colla mannite e la melampirina. Chapman e poscia Schorlemmer sottomisero ad un nuovo esame l'alcool ricavato dalla distillazione del ricinoleato di sodio, ecc. ecc.

Tutti quanti questi lavori non conducevano alla conoscenza degli alcooli normali, ad eccezione dell'alcool propilico, il quale era stato ottenuto nel modo accennato da un lato da Schorlemmer (1) e dall'altro da Linnemann (2); mentre la sua esistenza nel *fusel-oil*, che era stata messa in dubbio, veniva confermata da nuove esperienze di Fittig (3) in comune con König e Schäffer, e da Pierre e Puchot (4).

Abbiamo tentato di ottenere gli alcooli normali partendo dai corrispondenti acidi grassi e trasformandoli in alcooli. Già nel 1851, trattando della scoperta degli acetoni misti, Williamson emise l'idea potersi preparare le aldeidi come gli acetoni, cioè sottoponendo alla distillazione secca un miscuglio di formiato col sale d'un acido grasso (5). Nel 1856, indipendentemente l'uno dall'altro, Piria, nella seria aromatica (6) e Ritter, sotto la direzione di Limpricht (7), nella serie grassa, ottennero aldeidi con questo metodo. Wurtz (8) e Friedel (9) dimostrarono nel 1862, potersi trasformare le aldeidi in alcooli mediante l'idrogeno nascente. Combinando le due reazioni si doveva passare dagli acidi agli alcooli dello stesso tenore di carbonio realizzando così la soluzione d'un problema da lungo tempo posto alla scienza. Wurtz (10) infatti si servì di questo metodo per passare dall'acido valerico al valerale e all'alcool amilico, e uno di noi (11) nell' intento principale di stabilire la natura chimica dell'acido ca-

- (1) Zeitschrift f. chemie, 1868, 49.
- (2) Annalen der chemie und pharmacie CXLVIII, 351.
- (3) Zeitschrift f. chemie, 1868, 44.
- (4) Compt. rend. LXVI, 302.
- (5) Annales de chimie et physique (3) XL, 110.
- (6) Nuovo cimento III, 126.
- (7) Annalen der chemie und pharmacie XCVII, 368.
- (8) Compt. rend. LIV, 915 e 280.
- (9) Ibid. LV, 53.
- (10) Annales de chimie et physique (4), 441.
- (11) Nuovo cimento XVIII, 39.





roico preparato col cianuro d'amile, lo trasformò in aldeide ed in alcool caproico.

È curioso che quest'ultima via aperta alla sintesi degli alcooli non sia più stato battuto sino al 1867. Forse furono fatte delle esperienze le guali non condussero a risultati soddisfacenti. Difatti Cannizzaro (1) aveva già prima fatto osservare che l'aldeide che si ottiene colla distillazione dell'alfatoluato con formiato calcico, non possedeva le proprietà di una vera aldeide, ed in conseguenza aveva emesso dei dubbii se fosse applicabile il metodo dei cianuri e la trasformazione dell'acido in aldeide ed alcool, al passaggio da una serie omologa a guella immediatamente superiore. Inoltre persino la preparazione dell'aldeide propionica dall'acido propionica non era rigorosamente dimostrata dalle predette esperienze di Ritter; e Limpricht chiudendo la sua memoria osservava che questo metodo di preparazione delle aldeidi tornerebbe rare volte profittevole a cagione dei prodotti pirogenici che simultaneamente si formano in abbondanza. Finalmente la generalità e la pratica applicazione del metodo parevano venire completamente infirmate da Siersch (2) il quale nel 1867, asseriva, dietro esperienze fatte su scala abbastanza grande, non potersi ottenere l'aldeide propionica colla distillazione secca di propionato e formiato calcico. Noi però avevamo un leggiero presentimento intorno alla non riuscita di tali esperienze, e non credemmo perciò di doverne trarre le conclusioni, a cui erano giunti Siersch e Linnemann, cioè che il metodo anzidetto per preparare le aldeidi e gli alcooli non fosse generale. D'altronde anche riuscendo a preparare le aldeidi e gli alcooli dagli acidi, rimaneva ancora da decidersi la questione importante, se non avvenisse nel corso di queste operazioni una trasposizione degli atomi, e se partendo dagli acidi normali, si ottenessero gli alcooli normali, oppure degli isomeri. Resta ancora la seconda questione, se cioè gli acidi grassi sino allora considerati come normali appartenessero veramente tutti alla stessa serie omologa, oppure se alcuno fra essi appartenesse a qualche serie isomera parallela.

# PREPARAZIONE DELL'ALDEIDE BUTIRICA.

Per ottenere l'aldeide butirica normale, che doveva servirci alla preparazione dell'alcool, faceva d'uopo sottomettere alla distillazione



<sup>(1)</sup> Compt. rend. XII, 966 e LIV, 1223.

<sup>(2)</sup> Aunal en der chemie und pharmacie CXLII, 115.

un miscuglio di butirato e formiato calcico; bisognava quindi procurarci del butirato calcico. L'acido butirico tal quale l'abbiamo prenarato noi stessi colla fermentazione e quello eziandio che in commercio si vende come acido hutirico puro, è un prodotto impuro. Lo si può sbarazzare approssimativamente, ma non completamente, dagli acidi che bollono a temperatura inferiore e superiore e che sempre l'accompagnano, per mezzo della distillazione frazionata. Conviene in seguito sciogliere nell'acqua la frazione che bolle tra 155°-165°, oppure 159°-164°, separare l'ohio insolubile (acido superiore) quando vi si trova, e saturare con latte di calce. Evaporando la soluzione, il butirato calcico, il quale è meno solubile a caldo che a freddo e viene poco bagnato dall'acqua, si raccoglie alla superficie in forma d'una schiuma, che si può togliere facilmente. Si continua a concentrare e a togliere il sale calcico più o meno lungamente, secondo il grado di purezza dell'acido butirico adoperato. Le ultime acque madri non sogliono più dare un prodotto puro. È conveniente impiegare lo stesso metodo per preparare dell'acido butirico puro, estraendolo cioè dal butirato calcico depurato nel modo anzidetto. Il punto d'ebollizione d'un acido butirico così ottenuto fu trovato 163°, 2 sotto la pressione bar. rid. a 0°, di 748mm, 7, con osservazioni concordanti, in una delle guali l'intiera colonna del termometro era immersa nel vapore, mentre in un altro la correzione per la colonna sporgente di mercurio ascendeva a 3º. (Quest'indicazione è corretta per lo spostamento dello 0º e del 100º e per la calibrazione del termometro).

Per il nostro scopo il butirato calcico ben spremuto e approssimativamente puro, fu mescolato in un mortajo con un peso uguale di formiato della stessa base, ed il miscuglio, seccato a 100° circa. venne sottommesso alla distillazione secca, a 10' gram. per volta, in piccole storte di vetro, che si scaldarono inferiormente e dai lati con carboni ardenti. Si svilupparono gas insieme a vapori, i quali vennero condensati per mezzo di un refrigerante e di un recipiente immerso in un miscuglio frigorifico. Col riscaldamento la massa subisce un'incompleta fusione, ed alla fine dell'operazione, cioè dopo lo spazio di circa venti minuti, resta nella storta carbonato calcico sotto forma di una polvere bianca un poco agglomerata. Abbiamo impiegato per ogni preparazione di alcool butilico qualche centinaio di grammi di butirato calcico, e nell'intiero corso di queste e delle successive ricerche ne avremo consumato un qualche chilogramma

Il prodotto condensato costituisce un liquido giallo bruno, di odore

soffocante aldeidico e leggermente empireumatico. Per lo più vi si trova unito un piccolo strato d'acqua proveniente dai sali calcici. che riesce difficile di seccare completamente, guando sono in guantità un poco rilevanti. La sostanza che suol avere circa metà del peso del butirato impiegato, venne sottomessa alla distillazione frazionata ora allo stato umido ed ora dopo diseccazione con cloruro calcico fuso. Il punto d'ebollizione salì da 50° a 200°. Quello che passa tra 70° e 80° dopo ripetute distillazioni è dell'aldeide butirica approssimativamente pura. La guantità di aldeide butirica importa per più della metà del prodotto totale: il resto consiste per una piccola parte di aldeidi e specialmente di quelle più volatili, e pel rimanente di sostanze che bollono sopra 120°, le quali non sono più aldeidi e che non vennero ancora esaminate. Ci siamo convinti che la quantità delle aldeidi che accompagnano l'aldeide butirica, diminuísce a misura che si dedica maggior cura alla depurazione del butirato calcico; e perció non esitiamo a riferire la loro esistenza alle impurezze dell'acido butirico adoperato. Non pertanto, lavorando nel modo descritto ed anche adoperando del butirato puro, si ottenne sempre, oltre l'aldeide butirica, un poco d'una sostanza assai più volatile (aldeide formica) sulla guale torneremo in seguito. Le indicazioni di Michaelson (1) formarsi nella distillazione secca di butirato con formiato calcico aldeide propionica oltre quella butirica, non ci pare esatta, e crediamo che il suo errore derivi dall'aver impiegato un acido butirico contenente acido propionico (2). Anche la grande varietà di prodotti che giusta le condizioni degli autori si formano nella distillazione secca del butirato calcico, proviene forse, in parte almeno, dalle impurezze dell'acido butirico che si adopera, cosa che ci proponiamo di verificare.

L'aldeide butirica normale possiede l'odore caratteristico penetrante delle aldeidi, riduce l'ossido d'argento e richiede circa 27 parti d'acqua per disciogliersi. Essa bolle a circa 75°. I nostri sforzi essendo diretti più particolarmente alla preparazione dell'alcool butilico, non abbiamo adoperato gran cura ad ottenere l'aldeide in istato puro, riuscendo assai più facile e conveniente di effettuare la depurazione e la separazione rigorosa delle sostanze estranee,

(2) Abbiamo constatato che l'acido butirico di fermentazione contiene quantità notevoli di acidi propionico e acetico, e la separazione completa dell'acido butirico dal propionico non è cosa facile ad effettuarsi.

Digitized by Google

<sup>(4)</sup> Compt. rend. L1X,388.

dopo la trasformazione dell'aldeide in alcool. Una depurazione più completa ancora si compie trasformando l'alcool preparato coll'aldeide in ioduro o bromuro, e impiegando questi prodotti preventivamente ben depurati alla preparazione dei varii composti butilici.

Abbiamo escluso completamente il bisolfito nella depurazione dell'aldeide per due ragioni: 1º perchè non soddisfa allo scopo, non potendosi ottenere con questo mezzo la separazione delle aldeidi che l'accompagnano (specialmente guando il butirato impiegato non è completamente puro) mentre quella dalle sostanze empireumatiche meno volatili, si fa facilmente colla distillazione frazionata; 2º perchè tale procedimento presenta il pericolo di perdere delle notevoli guantità di aldeidi. Non possiamo per ora pronunciarci con certezza se la trasformazione che subisce l'aldeide in sostanze meno volatili per questo trattamento, sia dovuta all'influenza del bisolfito, oppure, come ci pare più probabile, provenga dai mezzi comunemente usati per scomporre il composto cristallino di aldeide e bisolfito. A noi pare perciò che il bisolfito, il quale può impiegarsi con vantaggio alla depurazione degli acetoni, dell'essenza di mandorle amare, del valerale, ecc. non convenga egualmente per la depurazione delle aldeidi normali. Crediamo anzi probabile, che sia stato l'uso del bisolfito sodico nella depurazione dell'aldeide greggia la causa della non riuscita delle esperienze di Siersch. Queste esperienze, è vero, si riferiscono all'aldeide propionica e non alla butirica, ma noi abbiamo trovato che queste due aldeidi si comportano egualmente a questo riguardo, ed i metodi che ci hanno dati buoni risultati per la preparazione dell'aldeide e dell'alcool butilico, si prestano egualmente bene per ottenere l'aldeide e l'alcool propilico.

# ALCOOL BUTILICO.

Per convertire l'aldeide butirica in alcool si scioglie nell'acqua e si tratta la soluzione acquosa con amalgama di sodio, avendo cura nello stesso tempo che il liquido non acquisti mai reazione alcalina. Quando le distillazioni frazionate per la depurazione dell'aldeide non sono state molto numerose, è utile sottoporre all'azione dell'amalgama non solo la porzione che bolle tra 70° e 80°, ma anche le frazioni vicine inferiori e superiori, le quali danno ancora delle notevoli quantità d'alcool butilico. Parendoci più conveniente di operare su piccole quantità, abbiamo preso per ciascuna operazione 10 gr. di aldeide, 250 gr. d'acqua, che quasi bastano 19

Digitized by Google

per operarne la soluzione, e vi abbiamo aggiunto successivamente a 100 gr. per volta, 700 gr. di amalgama a 1 per 100 di sodio (la teoria richiede 6,4 gr. di sodio). Con ogni porzione di amalgama abbiamo avuto cura di aggiungere delle quantità d'acido solforico corrispondenti al sodio in guisa che la reazione del liquido restasse sempre debolmente acida. Terminata questa prima azione abbiamo distillato allo scopo di sbarazzarci del solfato sodico; e il distillato venne di nuovo trattato con 300 a 400 gr. di amalgama nella maniera dianzi riferita. Abbiamo in fine distillato una seconda volta e riuniti i prodotti dei varii trattamenti per estrarne l'alcool. Per questo scopo si comincia a separare un olio insolubile nell'acqua, il quale si forma sempre nelle operazioni descritte, e poscia si distilla, raccogliendo specialmente le prime porzioni che contengono la maggior parte dell'alcool, che si separa più completamente dall'acqua che l'accompagna coll'aggiunta di carbonato potassico.

Con questo metodo 100 gr. di aldeide butirica ci fornirono in varie operazioni 80 e fino 90 gr. d'alcool butilico greggio umido.

Per depurare l'alcool così ottenuto si dissecca prima, per quanto è possibile, con carbonato potassico fuso e poscia si sottomette alla distillazione frazionata. La maggior parte del prodotto passa tra 110° e 120°, e non riesce difficile isolare dell'alcool butilico puro dalla frazione che si raccoglie tra 113° a 117°. Torna per altro difficile sbarazzar l'alcool dalle ultime tracce d'acqua che contiene (1); ma vi

(1) Ho incontrato molte volte nel corso delle mie esperienze intorno agli alcooli la difficoltà di disseccarli completamente. Il carbonato potassico fuso, il solfato di rame anidro non bestano allo scopo. Del solfato di rame anidro rimase inalterato nel suo aspetto in una esperienza nella quale rimase per tre giorni in contatto d'una porzione di alcool butilico normale contenente 2 per 9/0 di acqua. La calce e la barite agiscono più energicamente; ciò non ostante un solo trattamento anche fatto con quantità rilevante di calce e di barite o di sodio, non basta in generale per ottenere gli alcooli anidri. In guanto al sodio è stato rilevato più volte, particolarmente da Chapman, che nella sua azione sull'alcool acquoso, non solo si limita a scomporre l'acqua, ma agisce pure contemporaneamente nell'alcool; perciò distillando un alcool acquoso sopra una quantità di sodio più che sufficiente per trasformare tutta l'acqua in idrato sodico, l'alcool che distilla contiene ancora dell'acqua e nel residuo si trova alcoolato sodico. Questa osservazione è giusta e si è presentata anche a me più d'una volta nel corso dei miei layori sugli alcooli. Non posso però convenire con Chapman nella conclusione che fa, essere il sodio inservibile a diseccare gli alcooli. Al contrario la distillazione ripetuta sul sodio parmi costituire il miglior metodo per sottrarre all'alcool le ultime tracce d'acqua. Secondo le mie esperienze l'azione del sodio sopra un alcool che contiene un poco d'acqua si compie in guisa tale che succede un riparto; si forma cioè simultaneamente dell'idrato e dell'alcoolato sodico o nella distillazione passa dell'alcool che contiene ancora dell'acqua, meno però di prima. Trattando il distillato nuovamente con sodio avviene un nuovo riparto nella sua azione tra l'alcool e l'acqua (quesi arriva per la digestione colla calce o la barite ed in seguito con ripetute distillazioni sul sodio.

La composizione del prodotto così ottenuto risulta dalle analisi seguenti, che conducono alla formola  $C_4H_{40}O$ .

I. Ogr,3918 di sostanza diedero 0,9245 di CO<sub>2</sub> e 0,473 di H<sub>2</sub>O

- II. 0,4099 d'alcool d'un'altra preparazione diedero 0,9663 di  $CO_2$ e 0,4993 di H<sub>2</sub>O.
- III. 0,461 di sostanza come in II, ma dopo un altro trattamento col sodio diedero 1,0938 di CO<sub>2</sub>, e 0,5533 d'H<sub>2</sub>O.

In 100 parti:

		Trovato		Calcolato
	I	II	III	C4H40O
Carbonio	64,35	64,30	64,71	64,86
Idrogeno	13,41	13,53	13,33	13,51
Ossigeno				21,63

I prodotti I e II contenevano senza dubbio ancora una traccia di umidità.

La determinazione della densità di vapore secondo Dumas diede i seguenti risultati:

Temperatura	alla	prima	pesata	•	16°,
Barometro					739mm,3

sta volta in un altra proporzione) ed alla distillazione passa dell'alcool più scevro d'acqua. Continuando così si può avvicinarsi indefinitamente ad ottenere un alcool anidro. Egli è evidente che il risultato non sarà lo stesso quando si adopera in una sola volta una guantità di odio molto maggiore di guella calcolata dal tenore d'acqua nell'alcool, oppure quando la si adopera in tre o quattro riprese, avendo cura di distillare dopo ciascun trattamento. Nel primo caso il risultato è molto meno favorevole. Difatti è noto che si forma alcoolato ed acqua per la dissoluzione di idrato potassico o sodico nell'alcool assoluto, mentre una parte dell'idrato alcalino si scioglie inalterato. Le distillazioni eseguite tra i successivi trattamenti hanno per iscopo di eliminare l'idrato sodico che si forma insieme all'alcoolato e guindi render impossibile la sua reazione sull'alcool di più in più disidratato e finalmente quasi anidro. Dopo ogni trattamento col sodio, prima di distillare, scaldo il prodotto per gualche tempo ad una temperatura inferiore al punto d'ebollizione dell'alcool. Per la distillazione che segue riesce necessario scaldare a bagno d'olio molto al di sopra del punto d'ebollizione dell'alcool fino a tanto che non distilla più nulla. Il residuo voluminoso costituito di alcoolato e di un poco di idrato sodico, rimane completamente bianco e non si colora che col raffreddamento. Distillando l'alcoolato con acqua se ne ricava facilmente l'alcool che così non va perduto. Per quanto posso conchiudere dalle mie esperienze le precedenti indicazioni sul modo di disseccare gli alcooli col sodio, mi pajono egualmente applicabili a tutti gli alcooli. A. LIBBEN.

143

Eccesso di peso del pallone	Ogr <b>,1522</b>
Temperatura alla chiusura del pallone	<b>167°</b> ,
Capacità del pallone	17100,5
Bolla d'aria	0 <sup>cc</sup> ,5

111

Densità del vapore trovata 2,65, la teoria richiede 2,56.

L'alcool butilico normale è un liquido incoloro d'un odore simile a quello dell'alcool butilico di fermentazione, però un poco più debole e spiritoso. Non si mischia coll'acqua e richiede come l'aldeide un eccesso notevole d'acqua per sciogliersi. Si scioglie facilmente negli acidi bromidrico, iodidrico e cloridrico concentrati. Abbiamo trovato in parecchie osservazioni concordanti che quest'alcool bolle a 116° sotto la pressione ridotta a 0° di 740<sup>mm</sup>. La correzione per la sporgente colonna di mercurio giusta Kopp ascendeva a 1°, 1 (1). Il peso specifico dell'alcool butilico normale relativamente all'acqua alle stesse temperature fu trovato:

Temperatura	0°;	<b>2</b> 0°;	<b>4</b> 0°;	99°,1;
Peso specifico	0,8242;	0,8108;	0,7998;	0,7734.

Si fece questa determinazione nel vapor d'acqua bollente sotto la press. bar. rid. a 0º di mm.734,4.

(1) Abbiamo impiegato una cura particolare nella determinazione dei punti di ebollizione, poichè questi dati hanno un'importanza capitale per la distinzione di corpi isomeri appartenenti a serie parallele. Tutte le determinazioni citate in questa memoria e quelle seguenti sull'acido valerico e sull'alcool amilico, furono fatte dal medesimo osservatore col medesimo termometro. Quest'istrumento proveniva dalla fabbrica di Fastré ainè di Parigi, era calibrato e la calibrazione fu trovata giusta nel controllo che se ne fece con una colonna di mercurio. Possiede un serbatoio cilindrico molto piccolo, prende perciò rapidamente la temperatura e dà delle indicazioni esatte anche guando si distillano piccole guantità di liguido. La colonna di mercurio è necessariamente assai sottile; le divisioni che vanno da $-8^{\circ}$  a  $+200^{\circ}$  sono molto nette e della lunghezza di un poco più di un millimetro, per cui torna possibile apprezzarne i decimi. Questo termometro segna 0°,7 a 0°,8 nel ghiaccio fondente, invece di 0º, e indica 99º,8 nel vapor d'acqua bollente al bar. rid. a 0º di mm.734,5 mentre dovrebbe mostrare 99°,05. A cagione di questo spostamento dei punti fondamentali, bisogna diffalcare 0°,73 da tutte le sue indicazioni, ciò che si è sempre fatto per i punti di ebollizione surriferiti. La determinazione dei punti 0° e 400° fu ripetuta di tempo in tempo nel corso di queste riccrche e diede sempre i medesimi risultati. In tutte le determinazioni di punti di ebollizione il serbatoio del termometro travavasi immerso nel vapore. Abbiamo pure cercato per quanto era possibile, di esporre ai vapori del liquido bollente tutta o la più gran parte della colonna di mercurio, per evitare o diminuire la correzione, il cui valore si trova sempre appositamente riferita. Occorre appena notare per quelli che hanno pratica di queste esperienze, che, sebbene nelle nostre indicazioni di punti di ebollizione abbiamo tenuto conto dei decimi di gfado risultati tanto dalla lettura quanto dalla correzione, pure noi crediamo che essi non si debbono più ritenere come sicuri. Ogni qualvolta nel corso di questa memoria si indicano temperature solo in modo generale si debbono intendere le indicazioni immediate del termometro senza correzione di sorta.

Digitized by Google

Questi risultati furono controllati con altre determinazioni fatte con un prodotto, il quale presentava una maggior garanzia di purezza, stato ottenuto nel modo seguente: L'alcool greggio preparato nel modo indicato venne trasformato in ioduro; il ioduro puro ed analizzato convertito in acetato, e l'acetato puro e analizzato saponificato con potassa caustica concentrata in tubi chiusi. L'alcool rigenerato seccato perfettamente col metodo poc'anzi indicato nella nota, era completamente puro, come già risulta dalla sua preparazione e come si rileva dall'analisi seguente:

 $0_{37}$ , \$253 diedero 0, 772 di CO<sub>2</sub> e 0, \$992 di H<sub>2</sub>O In 100 parti:

	Trovato	Calcolato
Carbonio	• 64,72	64,86
Idrogeno	13,63	· 13,51
Ossigeno		21,63

Il peso specifico di quest'alcool per rapporto ad acqua alle stesse temperature è stato trovato

Temperatura	` <b>0°;</b>	<b>2</b> 0°;	<b>40°</b> ;	98°,7	98°,9
Peso specifico	0,8239;	0,8105;	0,7994;	0,7738;	0,7735.

Nelle ultime due determinazioni il densimetro si trovava immerso nel vapore d'acqua bollente sotto la press. rid. a 0° di mm.725, e mm.729,6.

Queste cifre come si vede s'accordano in modo assai soddisfacente con quelle precedenti; tuttavia per quanto piccole siano le differenze, siccome si verificano tutte nello stesso senso, rendono probabile una piccola differenza nei prodotti.

Il sodio agisce sull'alcool butilico normale come sopra tutti gli altri alcooli, sviluppando idrogeno e formando aghi splendenti di butilato sodico. Il butilato anzidetto ha una stabilità rimarchevole: scaldato nel bagno ad olio verso  $240^{\circ}$  corrisponde alla formola Na.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O. Non abbiamo fatto esperienze per accertare se il butilato sodico cristallizzato dall'alcool butilico in eccesso abbia la stessa composizione, o se, come pare probabile, contenga più alcoole.

La soluzione acquosa dell'alcool butilico normale scaldata con un poco di iodo e potassa dà iodoformio. Abbiamo fatta l'ossidazione dell'alcool butilico con bicromato potassico e acido solforico nel modo descritto da uno di noi per l'alcool butilico secondario (1).

In una operazione si ottenne l'aldeide, che venne combinata con bisolfito sodico e rimessa in libertà con carbonato potassico. Dopo questo trattamento però pareva che l'aldeide avesse subito un'alterazione. Oltre una porzione d'aldeide inalterata si rinvennero sostanze meno volatili che pareva si potessero combinare tanto col cloruro di calcio quanto col carbonato potassico. Le esperienze essendo state fatte su piccole quantità non si potè separare esattamente e studiare i corpi formatisi. Ci parvc però interessante di ossidarli per vedere se si producessero acidi superiori all'acido butirico, come era da aspettarsi da prodotti di condensazione dell'aldeide butirica. A tale scopo le sostanze anzidette vennero scaldate in tubi chiusi con soluzione di bicromato potassico e acido solforico. L'ossidazione si compì più lentamente che per l'alcool butilico: si produssero degli acidi i cui sali d'argento analizzati, corrispondevano all'acido butirico.

Sarebbe forse prematuro voler conchiudere da ciò che le sostanze sottomesse all'ossidazione non possano contenere catene di carbonio più lunghe di  $C_4$ , ma è evidente che esse stavano ancora in intimo rapporto coll'aldeide butirica da cui avevano avuto origine.

Nell'ossidazione dell'alcool butilico oltre l'aldeide si ottenne un acido che, isolato da tutti gli altri prodotti, venne neutralizzato per metà con potassa e sottomesso alla distillazione. Tanto l'acido libero distillato, quanto quello rimasto combinato col potassio vennero convertiti in sali d'argento.

Ogr,4447 del sale preparato coll'acido distillato, seccati nel vuoto e poi a 100°, calcinati, lasciarono per residuo 0,248 d'argento, corrispondenti a 55,77 per 100 di argento.

 $04^{r}$ ,222 del sale d'argento preparato coll'acido estratto dal sale potassico diedero 0,1239 di argento, corrispondenti a 55,76 per 100 di argento.

L'accordo delle analisi dei sali d'argento delle due frazioni d'acido dimostra che l'ossidazione dell'alcool butilico normale non produce che un solo acido, il quale è l'acido butirico. Difatti il butirato

(1) Annalen der chemie und pharmacic CL,115,-118.

d'argento contiene 55,38 per 100 di argento. La piccola differenza tra le analisi e la teoria proviene da tracce di carbone rimaste imprigionate nell'argento, le quali divennero visibili colla dissoluzione dell'argento nell'acido nitrico.

Per dimostrare ancor meglio che l'acido ottenuto dall'ossidazione dell'alcol butilico è proprio acido butirico di fermentazione e non acido isobutirico, si trasformò in sale calcico. La soluzione di questo sale, satura a freddo, scaldata a 80° lasciava depositare un'abbondante cristallizzazione, fenomeno caratteristico per l'acido butirico di fermentazione.

Abbiamo menzionato più sopra che nella preparazione dell'aldeide butirica, oltre questa sostanza si producono pure altre aldeidi e specialmente quelle più volatili. Aldeidi meno volatili della butirica non si trovano che in quantità minime, probabilmente perchè è più facile sbarazzare l'acido butirico dagli acidi superiori, che dagli inferiori. Abbiamo pure già notato che la quantità dei prodotti che bollono sotto 70° è un poco rilevante solo quando l'acido butirico adoperato non è stato depurato con cura.

Trattando questi prodotti con idrogeno nascente come per l'aldeide butirica, si trasformano in alcooli più volatili dell'alcool butilico. La loro analisi rendeva molto probabile la presenza degli alcooli etilico e propilico; però la difficoltà di separare l'uno dall'altro i singoli alcooli e di sbarazzarli completamente d'acqua, non ci permise di ottenere dei risultati precisi, tanto più che la quantità di questi prodotti è sempre assai piccola. Si raggiunge più facilmente lo scopo convertendo gli alcooli in ioduri che si depurano poi con distillazioni frazionate. Il ioduro d'etile è stato reso molto probabile, essendo sempre più facile stabilire la natura del prodotto più volatile; mentre pei prodotti intermedii resta il dubbio se si tratti di miscugli oppure di specie chimiche definite. In una porzione di ioduri preparati cogli alcooli più volatili, si trovò una sostanza che bolliva sotto il punto d'ebollizione del ioduro d'etile. L'analisi seguente della frazione che bolliva sotto 60° presenta qualche interesse.

Ogr, 232 diedero 0,0915 di CO<sub>2</sub> e 0,0555 di H<sub>2</sub>O.

Tanto queste cifre quanto il punto d'ebollizione conducono a conchiudere alla presenza del ioduro di metile.

Troyato	Calcolo	
	CH3I	C₂H₅I
	$\sim$	$\sim$
Carbonio 10,76	8,45	15,38
Idrogeno 2,66	2,11 `	3,20
Iodo —	89,44	81,42
	100,00	100,00

La presenza del ioduro di metile in questi ioduri, dimostra quella dell'alcool metilico fra gli alcooli. Ora dal modo con cui si si è operato non si capisce altra origine dell'alcool metilico che dall'aldeide formica, che si sarebbe formata in piccola quantità nella distillazione del butirato con formiato calcico. Ciò è tanto più probabile in quanto che abbiamo adoperato parti eguali dei due sali e in conseguenza un eccesso relativo di formiato. Il formiato in eccesso avrebbe dato alla distillazione l'aldeide formica. Ulteriori esperienze dovranno decidere sull' esattezza di questa interpretazione (1). Ciò spiegherebbe il perchè nella distillazione frazionata dell'aldeide butirica grezza passi sempre qualche cosa sotto 70°, anche nel caso che si sia adoperato butirato calcico puro.

#### CLORURO DI BUTILE.

Per preparare il cloruro di butile abbiamo saturato l'alcool, raffreddato nel ghiaccio, con gas acido cloridrico. L'alcool butilico puro e secco assorbe circa due terzi del proprio peso di acido cloridrico senza colorarsi, quando è impuro imbrunisce un poco. La soluzione alcoolica acida, mischiata qualche volta ancora con un poco di acido cloridrico fumante, venne scaldata in tubi chiusi prima a 70° e poi a 100° fino a tanto che i due strati formatisi col riscaldamento non cambiavano più di rapporto. Aperti i tubi, si decantò il cloruro di butile dall'acqua satura di acido cloridrico fumante per esportare qualche traccia d'alcool che avesse potuto sfuggire alla reazione; si lavò poscia con acqua alcalina e acqua pura, si seccò sul



<sup>(1)</sup> Le esperienze che ci hanno condotto a questa interpretazione datano da un anno; recentemente abbiamo trovato sperimentalmente che essa è esatta.

Vedi Anzeiger der Akad. zu Wien, seduta del 19 gennaro 1871.

cloruro calcico fuso e finalmente si sottomise alla distillazione frazionata.

Il cloruro di butile puro è un liquido mobile, senza colore, di odore etereo, insolubile nell'acqua, che bolle a 77°,6 alla press. bar. rid. a 0° di 741<sup>mm</sup>,8. (La correzione per la colonna sporgente di mercurio ammontava a 0°,15). La sua composizione risulta dalle analisi seguenti le quali conducono alla formola  $C_4H_9Cl$ .

0sr,3743 di sostanza diedero 0,7076 di CO, e 0,328 di H.O.

Ogr,3813 di sostanza calcinata con calce, diedero 0,585 di cloruro d'argento e 0,0034 di argento. In 100 parti:

Trovato	Calcolato
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl
	~~~
Carbonio 51,56	51,89
Idrogeno 9,73	9,7 <b>3</b>
Cloro 38,25	38,38

Il peso specifico del cloruro di butile relativamente ad acqua alle stesse temperature è :

Temperatura0°;20°;Peso specifico0,9074;0,8874.

# BROMURO DI BUTILE.

Il bromuro di butile si ottenne come il cloruro, scaldando cioè prima a 70° e poi a 100° in tubi chiusi l'alcool butilico saturo di gas acido bromidrico con un poco d'acido bromidrico fumante fino a tanto che lo strato inferiore man mano formantesi non cresceva più di volume. Si separò il bromuro di butile dallo strato acquoso, si lavò successivamente con acido bromidrico concentrato, con acqua alcalina e acqua pura, si seccò sul cloruro di calcio e si depurò con distillazioni frazionate.

La composizione del bromuro di butile rappresentata dalla formula  $C_{a}H_{a}Br$ , risulta dalle analisi seguenti :

Ogr,5493 di sostanza diedero 0,6971 di CO<sub>2</sub> e 0,324 di H<sub>2</sub>O.

Ogr,3976 di prodotto calcinato con calce, diedero 0,5465 di bromuro d'argento.

Digitized by Google

1 .

In 100 parti:

150

Calcolato
C₄H <sub>9</sub> Br
$\sim$
35,04
6,57
58,39

Il punto d'ebollizione del bromuro di butile risulto da osservazioni ripetute e concordanti, fatte sopra prodotti di diverse preparazioni 100°,4 sotto la pressione bar. rid. a 0° di 744<sup>mm</sup> (la correzione per la colonna di mercurio sporgente era 0°,15).

Per il peso specifico relativamente ad acqua alle stesse temperature si trovò:

Temperatura	0°;	<b>20°;</b>	<b>40°</b> ;
Peso specifico	1,305;	1,2792;	1,2571.

IODURO DI BUTILE.

Si preparò il ioduro di butile trattando l'alcool o con acido iodidrico, o con iodo e fosforo amorfo. Il prodotto lavato e seccato, venne sottomesso alla distillazione frazionata la quale conduce ad una perfetta depurazione anche nel caso che si sia adoperato alcool butilico greggio, ottenuto con aldeide impura. Durante l'ebollizione del ioduro di butile si produce, come per la maggior parte dei ioduri, una leggera scomposizione, la quale però non nuoce alla completa depurazione del prodotto e alla determinazione esatta del suo punto di ebollizione.

L'analisi seguente corrisponde alla formula C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I.

Osr,7233 di sostanza diedero 0,6891 di CO<sub>2</sub> e 0,3227 di H<sub>2</sub>O. In 100 parti:

Trovato	Calcolato
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I
Carbonio 25,98	26,09
Idrogeno 4,96	4,89
Iodo —	69,02

Il punto d'ebollizione del ioduro di butile si trova a 120°,6 alla

press. bar. rid. a 0° di 738mm,2. (La correzione per la colonna sporgente di mercurio ascendeva 1°,3). La determinazione del suo peso specifico per rapporto ad acqua alle stesse temperature ci ha dato:

Temperatura0°;20°;40°;Peso specifico1,643;1,6136;1,5894.

(Queste determinazioni come tutte le altre indicazioni di pesi specifici in questa memoria non sono ridotte al vuoto).

#### ETERE BUTIL-ETILICO E BUTILENE.

Il modo di comportarsi del bromuro e ioduro di butile coi sali d'argento e particolarmente colla soluzione alcoolica di potassa offre dell'interesse perchè vi si rannoda la questione: se lo sdoppiarsi o no dei ioduri alcoolici con formazione di  $C_nH_{2n}$ , possa servire a caratterizzare certe classi d'alcooli.

Già prima d'ora uno di noi (1) si è pronunziato nel senso che gli idrati di  $C_nH_{2n}$  non formassero una classe particolare di alcooli, come era ammesso da molti chimici, e che lo sdoppiarsi dei ioduri non potesse servire nemmeno come distintivo di un certo gruppo d'alcooli, come per esempio i secondarii; anzi che fossero capaci di tale sdoppiamento tanto gli alcooli primarii quanto i secondarii, di guisa che tutti gli alcooli si sarebbero potuti ottenere dagli idrocarburi  $C_nH_{2n}$ , e che la differenza fra i varii alcooli a tal proposito non fosse che di grado.

Intanto non possedevamo quasi nessuna osservazione intorno ad alcooli normali ed era ben possibile che essi si distinguessero da tutti gli altri per la proprietà dei loro ioduri e bromuri di resistere allo sdoppiamento in quelle circostanze in cui gli altri si sdoppiavano.

Tale opinione era stata emessa come congettura da Chapman, (2) appoggiandosi sull'osservazione che il bromuro di propile normale, trattato con potassa alcoolica non fornisce propilene.

Avendo noi fatto agire etilato sodico e potassa alcoolica tanto sul bromuro quanto sul ioduro di butile normale, abbiamo sempre ot-

(2) Journal of chemical society N. S. VII, 173 (1869).

•

<sup>(1)</sup> Giornale di scienze naturali ed economiche II, 189 (1866) e Annalen der chemie und pharmacie CL. 122.

tenuto butilene, benchè come prodotto secondario. Così pure i sali d'argento nella loro azione sul ioduro di butile normale danno tracce di butilene. Concludiamo perciò non esistere che una differenza di grado fra i quattro alcooli butilici isomeri per rapporto allo sdoppiamento, e l'alcool normale essere il più stabile fra essi. Così in un esperienza abbiamo scaldato in un tubo chiuso a 110°, bromuro

di butile normale con 1 - volta la quantità teorica di etilato sodico 2

imbevuto d'alcool assoluto; aprendo il tubo, a freddo non si sviluppò gas, scaldando si svolse una piccola quantità di butilene. Il prodotto principale era etere butil-etilico, che venne separato dall'alcool per mezzo di ripetute distillazioni su cloruro di calcio e con lavature fatte con soluzioni dello stesso sale calcico. Si ottiene una quantità un po' maggiore di butilene impiegando un eccesso relativamente più considerevole di potassa alcoolica.

Avendo intanto Butlerow (1) comunicato un procedimento il guale prometteva di ottenere da 80 fino a 90 per 100 della guantità teorica di butilene dal ioduro di butile di fermentazione, siamo tornati sopra queste esperienze ed abbiamo sottomesso il ioduro butilico normale al trattamento da lui indicato. S'introdussero in un palloncino 10 gr. di ioduro di butile normale, 20 gr. di soluzione alcoolica di potassa (preparata con 5 gr. di potassa e 15 gr. d'alcool a 90) e 5 gr. di potassa in polvere; si scaldò il miscuglio facendo comunicare il palloncino con un refrigerante a ricadere, il quale terminava in un tubo a sviluppo che pescava profondamente in un recipiente circondato da un miscuglio frigorifico. Durante la reazione, che cominciò soltanto a caldo, ma energicamente, si raccolse un poco più d'un centimetro cubo di butilene liquido. Terminata l'operazione si distillò a secchezza il contenuto del pallone, si rettificò due volte il distillato su cloruro di calcio in polvere e, separata così la maggior parte dell'alcool, si isolò l'etere butil-etilico

(1) Ber. d. deutsch. chem. Geseils. III, 422.

Più tardi Butlerow (loco citato p. 623) al suo primo procedimento fece una correzione secondo la quale si doveva adoperare una quantità minore di potassa per la scomposizione del ioduro. Non fummo più in grado di trarre profitto di questa indicazione; ma è evidente che il significato dei nostri risultati, secondo il quale il ioduro di butile normale dà molto meno butilene del suo isomero doveva venire per questa circostanza accresciuto anzichè diminuito, avvegnachè il grande eccesso di potassa da noi adoperato avrebbe dovuto produrre una scomposizione ancora più completa.



con soluzione di cloruro di calcio. L'etere lavato due volte con soluzione di cloruro di calcio pesava un po' più di 3gr,5. Si vede da ciò, che non ostante il grand'eccesso di potassa impiegato in quest'operazione, due terzi del ioduro adoperato si son trasformati in etere butil-etilico e solo un terzo in butilene. La differenza fra il ioduro di butile normale e quello di fermentazione riesce così assai evidente. Finalmente per vedere se il più normale fra i ioduri normali, il ioduro di etile, fornisce etilene sotto l'azione della potassa alcoolica, abbiamo sottomesso al trattamento indicato 12 gr. di ioduro d'etile in una prima esperienza e 50 gr. in una seconda. In ambe le operazioni si ottenne una piccola quantità di un gas infiammabile che, trattato con bromo, vi si combinò, formando un assai piccola guantità d'un liquido pesante, che, lavato e seccato, bolliva a 130° come il bromuro di ctilene. Il ioduro di etile si scompone ancora molto meno del ioduro butilico normale, ma pur sempre resta dimostrato dalle esperienze surriferite, che in quanto a sdoppiamento non esiste differenza assoluta ma solo di grado fra i ioduri dei diversi alcooli.

Il butilene, che si ottiene per l'azione della potassa alcoolica o dell'etilato sodico sul ioduro di butile normale, si combina facilmente coll'acido iodidrico. Il iodidrato di butilene così preparato, lavato e seccato distillava tra 115° e 120° ed agiva energicamente a temperatura ordinaria sull'acetato d'argento bagnato d'acido acetico glaciale, svolgendo un gas che bruciava con fiamma splendente e che non poteva essere che butilene. Questo modo di comportarsi ed il punto d'ebollizione mostrano chiaramente essere il iodidrato ottenuto del ioduro di butile secondario, che uno di noi ha descritto estesamente in un'altra memoria.

Si voleva ritornare su questa esperienza per esaminar meglio le proprietà fisiche del butilene e specialmente per comparare il suo punto d'ebollizione con quello del butilene ricavato dal ioduro di butile secondario; ma ce ne siamo astenuti perché Saytzeff (1) aveva frattanto annunziato una ricerca estesa sullo stesso argomento. Sayt\_ zeff ha trovato come noi, che il butilene preparato col ioduro di butile normale, combinandosi coll'acido iodidrico, produce del ioduro di butile secondario.

Quando comparve la nota di Saytzeff, erano già alcuni mesi che noi avevamo ottenuti i nostri risultati, ma non li avevamo ancora

<sup>(1)</sup> Zeitschr. f. chemie N. F. VI. 327 (1870).

154

resi di pubblica ragione perchè non credevamo necessario far conoscere separatamente i singoli risultati delle nostre ricerche a misura che si ottenevano, avendo annunziato uno studio approfondito dell'alcool butilico normale all'occasione che ne segnalammo la scoperta.

*Etere butil-etilico.* Questo composto è il prodotto principale dell'azione dell'etilato sodico o della potassa alcoolica sul brumuro o ioduro di butile. Abbiamo già indicato la sua preparazione e separazione dall'alcool; per averlo puro basta seccarlo con cloruro calcico e sottometterlo a distillazione frazionata. Il prodotto il quale non conteneva più traccia nè di bromo nè di iodio, sottomesso all'analisi ha dato i seguenti risultati che s'accordano colla formula

$$C_4H_9 C_2H_5$$
 0.

Ogr,2264 di sostanza diedero 0,5865 di CO<sub>2</sub> e 0,2825 di H<sub>2</sub>O. In 100 parti:

Trovato	<b>Cal</b> colato
	$C_{4}H_{9} C_{9}H_{5} $ 0.
	$C_{2}H_{5}$
	~~~
Carbonio 70,65	70,59
Idrogeno 13,86	13,72
Ossigeno —	15,69

L'etere butil-etilico bolle a 91,7 sotto la press. bar. rid. a 0° di 742<sup>mm</sup>,7. (La colonna di mercurio era tutta immersa nel vapore). Il peso specifico relativo ad acqua alle stesse temperature è stato trovato:

Temperatura	0°;	<b>20°</b> ;	<b>40°</b> ;
Peso specifico	0,7694;	07522;	0,7367.

## ACETATO DI BUTILE.

Si chiuse in un largo tubo 22 gr. di ioduro di butile, un volume un poco più piccolo d'acido acetico glaciale e 22 gr. di acetato d'agento; agitando il miscuglio si produsse già alla temperatura ordinaria una viva reazione accompagnata da forte sviluppo di calore. Per assicurarsi che la reazione fosse completa, si scaldò ancora per 6 ore a 100° (vista la facilità colla quale avviene la reazione si può far a meno di un tubo chiuso). All'aprire del tubo non ebbe luogo sviluppo di gas, ma pure pare si siano formate delle tracce di butilene, che sarebbero rimaste sciolte nel liquido. Il contenuto pastoso del tubo venne sottomesso alla distillazione e il distillato neutralizzato con potassa che determinò la separazione del liquido in due strati, di cui il superiore era costituito di acetato di butile che venne decantato e lavato con acqua. Il prodotto limpido, ma ancora umido pesava 13 gr. (invece di 13gr,87 quantità teorica).

La preparazione dell'acetato butilico si fa facilmente anche col bromuro, come risulta dalla seguente esperienza che citiamo, perchè Chapman e Smith (1) indicano che la scomposizione totale del bromuro di propile normale si compie assai difficilmente tanto coll'acetato potassico quanto con quello argentico. Abbiamo chiuso in un tubo 25 grammi di bromuro di butile, un volume un poco più piccolo d'acido acetico glaciale e 35 gr. d'acetato d'argento. La reazione questa volta non si produsse a freddo, ma solo dopo un leggiero riscaldamento e per completarla si scaldò il tubo per 20 ore ad una temperatura crescente da 100° a 130°. Aprendo il tubo non si sviluppoò gas, però si notò un debole odore di butilene, e, scaldando leggermente, si svilupparono tracce d'un gas infiammabile. , Si distillò il prodotto, si saturò il distillato con potassa e l'acetato butilico decantato, venne seccato con cloruro di calcio. Il prodotto puro e secco e che non conteneva traccie di bromo, pesava 18gr,5 (invece di 21gr, 1, quantità teorica). L'acetato butilico il quale possiede un odore di frutta molto grato passò completamente nello spazio di 2 gradi alla prima distillazione. La sua composizione corrisponde alla formola  $\begin{array}{c} C_2H_3O\\ C_4H_9\end{array}$  O come si rileva dall'analisi seguente:

Ogr,8666 diedero Ogr,8336 di  $CO_2$  e Ogr,3415 di H<sub>2</sub>O. In 100 parti:

 Trovato
 Calcolato

  $C_2H_3O$   $C_4H_9$  

 O
  $C_4H_9$  

 Carbonio 62,02
 62,07 

 Idrogeno 10,35
 10,34

 Ossigeno
 27,59

(1) Journal of the chemical society N. S. VII, 193.

155

156

Il punto d'ebollizione dell'acetato butilico è stato trovato a  $125^{\circ},1$ sotto la pressione barometrica rid. a  $0^{\circ}$  di  $740^{\text{mm}}$ , (la correzioneper la colonna di mercurio sporgente era  $0^{\circ},5$ ). Il suo peso specifico relativamente ad acqua alle stesse temperature è il seguente:

Temperatura	0°;	20°;	40°;
Peso specifico	0,9000;	0,8817;	0,8659.

### BUTIRATO DI BUTILE.

Per preparare il butirato butilico facemmo agire il ioduro di butile con acetato d'argento umettato d'acido acetico glaciale. La reazione comincia coll'agitazione alla temperatura ordinaria con sviluppo di calore. Il palloncino contenente le sostanze reagenti venne connesso con un refrigerante a ricadere, che dall'altro lato pescava nel mercurio, e riscaldato per molte ore. In seguito si distillò, si neutralizzò con potassa il distillato, che lasciò separare il butirato butilico di odore grato. Il prodotto decantato e seccato con cloruro calcico, venne sottomesso a distillazione frazionata. La quantità di prodotto che si ottenne in questa preparazione fu molto soddisfacente. L'analisi del butirato butilico corrisponde alla formola

$$\left. \begin{array}{c} C_{4}H_{7}O\\ C_{4}H_{9} \end{array} \right\} O.$$

Ogr,258 diedero Ogr,6295 di  $CO_2$  e Ogr,259 di  $H_2O$ . In 100 parti:

Trovato	$\begin{array}{c} Calcolalo\\ C_4H_7O\\ C_4H_9 \end{array} \right\} O.$
Carbonio 66,54	66,67
Idrogeno 11,15	11,11
Ossigeno —	22,22

Il suo punto di ebollizione si trova a 165°,5 sotto la press. bar. rid. a 0°, di 735<sup>mm</sup>,7 (La correzione per la colonna di mercurio ascendeva a 1°,2.) Il suo peso specifico riferito ad acqua alle stesse temperature è:

Temperatura	0°;	<b>20</b> °;	<b>40°;</b>
Peso specifico	0,8885;	0,8717;	0,8579.

Digitized by Google

Per la preparazione del cianuro di butile ci siamo serviti indifferentemente del cloruro, del bromuro e del ioduro che sembrano prestarsi tutti egualmente bene a tale scopo. Si chiusero in tubi con più della quantità equivalente di cianuro potassico in polvere (preparato colla calcinazione del prussiató giallo di potassa) con alcool a 85 per cento e si scaldò per due giorni tra 100° e 110°. Il liquido alcoolico decantato dai cristalli, si sottomise a distillazione frazionata e si separò il cianuro di butile dalle ultime frazioni per mezzo d'una soluzione concentrata di cloruro di calcio. Il prodotto così ottenuto si lavò ancora con soluzione di cloruro di calcio, si seccò e si sottomise alla distillazione. Già nella prima distillazione tutto passò tra 136º e 141º, per cui non fu difficile l'ottenere un prodotto con un punto d'ebollizione costante, che si trovò essere a 140°,4 sotto la press. bar. rid. a 0º di 739mm,3 (La correzione per la colonna sporgente di mercurio era 1º, 3.) Il cianuro di butile è un liquido senza colore, di odor forte e nauseante. La sua composizione risulta dall'analisi seguente che conduce alla formola C<sub>4</sub>H<sub>o</sub>.CN

Ogr,4551 diedero 1gr,2174 di CO, e Ogr,4436 di H<sub>2</sub>O

Ogr,276 docomposti con calce sodata diedero Ogr,718 di cloroplatinato ammonico.

In 100 parti

Trovato	Calcolato
	C4H9.CN
	$\sim$
Carbonio 72,95	72,29
Idrogeno 10,83	10,84
Azoto 16,31	16,87

Nella determinazione del carbonio e dell'idrogeno si era tralasciato di porre rame metallico nella parte anteriore del tubo a combustione. Questa circostanza ha forse una qualche parte ad aver trovato troppo carbonio.

L'odore nauseante del composto pare indicasse un'impurezza possibile di butilcarbilammina. Intanto questa sostanza non altererebbe la composizione, ma dovrebbe solo influenzare il punto d'ebollizione, il quale però era notevolmente costante.

Siccome il cianuro di butile c'interessava principalmente come termine di passaggio all'acido valerio, non abbiamo messo maggior

21

cura a rintracciare la causa della non completa concordanza dell'analisi col calcolo. Crediamo tuttavia che il punto d'ebollizione da noi indicato sarà trovato esatto.

Il peso specifico del cianuro di butile è stato trovato 0,8164 a 0°.

#### BUTILAMMINE.

S' introdusse in tubi, che si chiusero alla lampada, cloruro di butile con eccesso di cianato potassico e alcool a 85 % e si scaldò per' due giorni tra 100° e 110°. Il liquido alcoolico filtrato, mischiato con potassa in polvere, si fece bollire per due giorni in un apparecchio a ricadere e dopo si distillò a secco, raccogliendo il distillato nell'acqua acidulata con acido cloridrico. La soluzione cloridrica evaporata a secco, venne poi trattata con alcool concentrato; restò insolubile il cloruro d'ammonio, mentre si sciolse il cloruro della base organica, che coll'evaporazione dell'alcool si riottenne sotto forma d'una massa solida fortemente igroscopica. Essa venne mischiata con calce, introdotta in un tubo alla cui parte anteriore si misero pezzetti di barite e riscaldata in modo che distillasse la base, che si raccolse in vaso ben raffreddato.

Ottenemmo la stessa base come prodotto secondario della preparazione dell'acido valerico normale. Il cianuro di butile che servi alla preparazione dell'acido valerio per lo più non veniva depurato, ma si faceva bollire con potassa solida il liquido alcoolico ottenuto col riscaldamento del cloruro o bromuro o ioduro di butile con cianuro potassico. Distillando, rimaneva per residuo valerato potassico e distillava alcool ammoniacale che veniva sempre nuovamente adoperato per la stessa preparazione. Quest'alcool conteneva in soluzione l'anzidetto alcaloide, il quale doveva probabilmente la sua formazione alla presenza di cianato potassico nel cianuro alcalino, e siccome lo stesso alcool servì a preparare quantità considerevoli di acido valerico, così vi si accumulò una certa quantità dell'alcaloide in esame. Aggiungendo acido cloridrico all'alcool alcalino e distillando, si ottenne un residuo composto di sale ammonico e di cloridrato dell'alcaloide, che si separarono con alcool concentrato. Si estrasse poi la base dal cloruro col metodo anzidetto. Abbiamo riconosciuto con un esame accurato che tanto questo prodotto guanto quello preparato direttamente col cianato potassico, non erano costituiti esclusivamente di butilammina, ma da un miscuglio delle basi primaria, secondaria e terziaria. Il liquido infatti cominciava a

## 158

bollire a 76° c il suo punto d'ebollizione s'innalzava fino a 208°. Si riuscì a separare la butilammina con ripetute distillazioni frazionate; ma in quanto alla di e tributilammina pare non si possano con questo metodo ottenere in uno stato di soddisfacente purezza. La dibutilammina bolle all'incirca tra 158° e 160° e la tributilammina verso 208°. Queste indicazioni però vengono date con riserva.

La parte più volatile, cioè la *butilammina* è un corpo assai igroscopico, la cui disseccazione richiede gran cura. Dopo ripetute distillazioni sulla barite e sulla potassa recentemente fusa si trovò la sua composizione corrispondere alla formula  $C_4H_9$ . $H_2N$ , come risulta dall'analisi seguente:

Osr,2424 diedero Osr,5855 di CO<sub>2</sub> e Osr, 332 di H<sub>2</sub>O. In 100 parti:

Travato	Calcolato
•	$C_4H_9.H_2N$
	$\sim$
Carbonio 65,87	65,75
Idrogeno 15,21	15,07
Azoto · —	19,18

La butilammina è un liquido scolorito di odore fortemente ammoniacale, che fuma all'aria (probabilmente per l'avidità con cui si combina coll'acqua) ed i cui vapori producono sulla pelle la sensazione di caldo. Non si può conservare in vasi chiusi con turaccioli di sughero, perchè i suoi vapori li attaccano energicamente a temperatura ordinaria. Anche i tappi di gomma elastica vengono attaccati, sebbene assai meno di quelli di sughero, e dopo qualche tempo cessano di chiudere ermerticamente. La butilammina si mischia coll'acqua in tutte le proporzioni e la sua soluzione precipita i sali di piombo, di alluminio, di magnesio, di rame e di argento. I precipitati di rame e di argento si ridisciolgono in un eccesso della base e lo stesso pare avvenga anche di quello d'allumina. Il punto d'ebollizione della butilammina fu trovato a 75°,5 sotto la press. bar. rid. a 0° di 740mm, (il termometro era tutto immerso nel vapore) però non era molto costante. Il suo peso specifico relativamente ad acqua alle stesse temperature venne trovato come segue :

Temperatura	0°	26°
Peso specifico	0,7553	0,7333.



Trattando la base libera con acido cloridrico e cloruro di platino si ottenne il doppio cloruro. Il cloroplatinato di butilammina cristallizza in laminette di color giallo d'oro, poco solubili nell'acqua fredda, abbastanza nell'acqua calda e solubili nell'alcool.

Ogr,416 calcinati lasciarono per residuo Ogr,1465 di platino corrispondenti a 35,21 per 100.

La formula (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>,H<sub>3</sub>NCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> richiede 35,35 per 100 di platino.

Abbiamo menzionato più sopra che si ottengono, oltre la butilammina, la di e tributilammina e che questi corpi costituiscono le frazioni superiori, che si ottengono nella distillaziene della base libera. Ciò venne dimostrato dalle analisi seguenti dei cloroplatinati che abbiamo preparati coi prodotti sopradetti.

La frazione che bolle verso 160°, sciolta nell'acido cloridrico e trattata con cloruro di platino, diede lunghi aghi gialli poco solubili nell'acqua fredda e che fondono nell'acqua calda in cui sono abbastanza solubili.

Ogr,322 di questo cloroplatinato calcinati, diedero Ogr,0945 di platino, cioè 29, 35 per 100. Si calcola dalla formula del cloroplatinato di dibutilammina  $[(C_4H_9)_2H_2NCl]_2$ , PtCl<sub>4</sub>, 29,44 per 100 di platino.

La frazione che mostrava il punto d'ebollizione più elevato è formata di tributilamina, che non si mischia coll'acqua, ma si scioglie nell'acido cloridrico e può esserne precipitata dalla potassa sotto forma di un olio. La soluzione cloridrica trattata con cloruro di platino diede dei piccoli aghi aggruppati che fondono nell'acqua bollente in cui si sciolgono, e sono pure solubili nell'alcool.

Ogr,1735 di cloroplatinato in esame diedero alla calcinazione 0,0437 di platino, cioè 25,19 per 100.

Il cloroplatinato di tributilammina  $[(C_4H_9)_3, HNCl]_2PtCl_4$ , contiene 25, 23 per 100 di platino.

L'aspetto dei tre cloroplatinati descritti è abbastanza differente per non essere facilmente confusi.

# COSTITUZIONE DELL'ALCOOL BUTILICO NORMALE ED OSSERVAZIONI GENERALI.

Le ricerche precedenti non lasciano dubbio, che l'alcool butilico descritto differisce dai tre alcooli butilici isomeri fin qu' conosciuti. Esso si distingue in modo netto dall'alcool butilico di fermentazione, il quale per le sue proprietà è quello che più gli si avvicina tanto pel suo punto di ebollizione più elevato, quanto per quello dei suoi derivati. Questo fatto esclude la possibilità d'uno sbaglio che sarebbe ammissibile per una determinazione isolata di punto di ebollizione. I suoi eteri aloidi sono più stabili, cioè si sdoppiano meno facilmente di quelli degli altri tre alcoli isomeri con produzione di  $C_nH_{2n}$ . Tenendo conto di queste proprietà e della preparazione coll'acido butirico di fermentazione, non si esiterà a riconoscere essere l'alcool descritto in questa memoria il normale a cui conviene la formola:

 $\begin{array}{c} CH_3\\ CH_2\\ CH_2\\ CH_2\\ CH_2, OH \end{array} = C \begin{cases} CH_2CH_2CH_3\\ H\\ H\\ OH \end{cases}$ 

Ciò viene confermato dall'ossidazione nella quale si produce aldeide e acido butirico di fermentazione.

Conviene menzionare qui che dopo la pubblicazione della prima notizia di questo lavoro, uno di noi ha ottenuto l'alcool propilico normale collo stesso metodo, partendo cioè dall'acido propionico (preparato con cianuro d'etile ed ha dimostrato ottenersi acido butilico di fermentazione col cianuro di propile normale (1). La costituzione dell'acido butirico di fermentazione viene così definitivamente stabilito  $CH_3CH_3CO.OH$ .

Siamo ora in grado di costrurre tutta la serie degli acidi e degli alcooli normali dagli elementi, profittando della nota reazione degli eteri cianidrici di generare l'acido corrispondente all'alcool superiore e della trasformazione qui descritta degli acidi in alcooli, che sappiamo essere generale.

È noto che si può preparare l'acido formico sia per mezzo dell'ossido di carbonio, sia coll'acido carbonico, ciò che equivale a dire cogli elementi. Ora noi abbiamo dimostrato che (vedi la nota di pagina 148) collo stesso metodo qui descritto si può ottenere dall'acido formico l'aldeide e l'alcool metilico. Dall'alcool metilico si può passare (per mezzo del cianuro di metile) all'acido acetico, con quest'ultimo all'aldeide e all'alcool etilico, il cui cianuro fornisce l'acido propionico. Questo si trasforma in alcool propilico normale, del quale come è stato detto si ottiene l'acido butirico di fermentazione. Quest'acido ci ha permesso preparare l'alcool buti-

(1) Compt. rend. LXX, 129.

162

1

lico normale e per mezzo di esso l'acido valerico, l'alcool amilico e l'acido caproico normali (1).

Siamo dunque giunti sperimentalmente nella sintesi sistematica di questa classe di corpi dagli elementi fino all'acido caproico, e nulla osta che si possa andare più oltre.

Comparando i punti d'ebollizione dei quattro alcooli butilici isomeri ora conosciuti si scorge che l'alcool butilico terziario ha il punto d'ebollizione più basso, quello normale il più elevato e che le differenze tra i punti d'ebollizione diminuiscono nel mondo espresso nel seguente prospetto:

$C \begin{cases} CH_{2}CH_{2}CH_{3}\\ H\\ H\\ OH \end{cases}$	Alcool butilico di fermentazione $C \begin{cases} CH(CH_3)_2 \\ H \\ H \\ OH \end{cases}$	$C \begin{cases} CH_{2}CH_{3}\\ CH_{3}\\ H\\ OH \end{cases}$	$C \begin{cases} CH_{3} \\ CH_{3} \\ CH_{3} \\ CH_{3} \\ OH \end{cases}$
bolle a 116°	109°	990	820
differenza 7º	10°	:	170

S'incontrano differenze simili nello stesso senso comparando i punti di ebollizione dei derivati corrispondenti. La stessa legge vale per gli acidi grassi isomeri. L'acido butirico normale ha un punto d'ebollizione più elevato di guello dell'acido isobutirico, e l'acido valerico normale più elevato di quello dell'acido valerico finora conosciuto. Non vi è che un'eccezione, se pur la si vuole considerare come tale, che merita essere menzionata. Nello stesso modo che gli alcooli primarii forniscono aldeidi all'ossidazione, i secondarii danno, come è noto, degli acetoni e quindi sarebbe da aspettarsi bollire gli acctoni a temperatura inferiore delle aldeidi isomere; invece si verifica il contrario. L'acetone ordinario, che si forma per l'ossidazione dell'alcool propilico secondario bolle a 56°, mentre l'aldeide propionica nomale bolle sotto 50°. L'acetone metil-etilico, che ha origine dall'ossidazione dell'alcool butilico secondario, bolle a circa 80°, mentre l'aldeide butirica normale bolle verso 75°. Si fa valere qui che gli acetoni, per quanto si ottengono con processi analoghi come le aldeidi e per quanto sia generale la loro analogia con esse, pure formano un'altra classe di corpi e non sono più comparabili alle aldeidi nello stesso modo che lo sono fra loro gli alcooli isomeri e i loro eteri.

(1) Compt. rend. LXXI, 369.

Le proprietà qui sotto riferite, le quali risultano dalle ricerche precedenti e da quelle sull'alcool amilico normale, possono servire a caratterizzare gli alcooli normali. Dal punto di vista teoretico e per riguardo alla combinazione degli atomi avranno da considerarsi come normali gli alcooli (e per conseguenza gli eteri, le aldeidi, gli acidi ecc.) nei quali il gruppo  $CH_2$ ,OH caratteristico di tutti gli alcooli primarii, si trova combinato con una catena di C dei quali l'ultimo è combinato con H<sub>3</sub>, mentre tutti quelli intermedii sono saturati da H<sub>2</sub>, come nella seguente formula:

## CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>....CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>.HO.

Per i corpi da noi esaminati abbiamo dimostrato sperimentalmente questa costituzione con tanta sicurezza quanto è possibile ottenersi nello stato attuale della scienza.

Facendo astrazione da tutte le ipotesi ed appoggiandosi esclusivamente sopra proprietà e reazioni, si potranno considerare come alcooli normali quelli fra tutti gli isomeri:

1. Che hanno punti di ebollizione più elevali e paiono essere i più stabili.

2. I cui eteri semplici e composti ad ammine hanno i punti di ebollizione relativamente più elevati, ed i cui eteri aloidi si scompongono più difficilmente con produzione di  $C_nH_{2n}$ .

3. Che forniscono all'ossidazione degli acidi contenenti altrettanti atomi di carbonio, i quali si distinguono da eventuali acidi isomeri per il punto d'ebollizione più elevato ed, a quanto pare, per una maggiore resistenza all'ossidazione.

Terminando, vogliamo ancora menzionare che poco dopo la nostra prima pubblicazione relativa all'alcool butilico normale Saytzeff (1) ottenne il medesimo alcool trattando con amalgama di sodio un miscuglio d'acido butirico e cloruro di butirile.

Anche Linnemann (2) dice aver ottenuto lo stesso alcool riducendo l'anidride butirica coll'amalgama di sodio, ma non ha ancora fornite le prove sperimentali.

Senza aver fatte esperienze in proposito, riteniamo tuttavia che il metodo da noi impiegato si troverà il più comodo e il più produttivo.

163

<sup>(1)</sup> Zeitschrift f. Chemie N. F. VI, 107 (1870).

<sup>(2)</sup> Annalen der chemie und pharmacie CLII, 127.

### Sulla trasformazione dell'acido formico in alcoel metilico per A. LIEBEN e A. BOSSI.

Nella nostra memoria sull'alcool butilico abbiamo accennato che il prodotto greggio della distillazione secca del butirato con formiato calcico conteneva una sostanza più volatile, che ci pareva essere dell'aldeide formica. Questo fatto ci offriva un'interesse particolare, perchè riuscendo a far la sintesi dall'alcool metilico dall'acido formico, veniva resa completa la sintesi degli alcooli dagli elementi col metodo descritto in quella memoria.

Come è noto l'aldeide formica fu scoperta da Hofmann (1) pochi anni fa. Esso l'ottenne facendo arrivare una corrente d'aria carica di vapori d'alcool metilico sopra una spira di platino incondescente. Il prodotto condensato contiene una sostanza la quale riduce fortemente il nitrato d'argento ammoniacale e che Hofmann riconobbe per aldeide formica, dimostrando che si trasformava per mezzo dell'idrogeno solforato in solfuro  $C_3H_6S_3$ , e che era inoltre capace di convertirsi in un prodotto solido, la cui composizione probabilmente può esprimersi colla formola  $C_3H_6O_3$  e che è identico col così detto diossimetilene già prima conosciuto.

Intanto ben poco si sa intorno alle proprietà chimiche di quest'aldcide, e per quelle fisiche è noto soltanto che è un corpo gassoso.

La teoria permette di prevedere che il procedimento generale per la preparazione degli acetoni applicato al formiato calcico, deve fornire un acetone  $CH_2O$ , che in questo caso sarebbe identico all'aldeide. E Mulder (2) in fatti, distillando del formiato, ottenne una sostanza che riduceva l'ossido d'argento e pareva offrire le proprietà dell'aldeide formica di Hofmann.

Ma per dimostrare la formazione di questo corpo non solo con argomenti di probabilità teorica, ma con sicurezza sperimentale, sarebbe stato necessario ottenere, come ha fatto Hofmann, uno dei prodotti caratteristici di trasformazioni di quest'aldeide, per esempio il solfuro o la modificazione isomera solida.

Nell'intento di rischiarare questa questione e specialmente di esaminare se la supposta aldeide formica è capace di trasformarsi in alcool, sottomettemmo del formiato calcico in polvere fina, seccato

<sup>(1)</sup> Annalen der chemie und pharmacie CXLV, 357 e Bericht. d. deutschen chem. Gesells. 11, 152 e 111 584.

<sup>(2)</sup> Zeitschrift f. chemie, 1868, 265.

a 100°, alla distillazione, a 10<sup>gr.</sup> per volta, esattamente come l'abbiamo descritto per la preparazione dell'aldeide butirica normale. I gas e vapori che si svolgevano, vennero condotti attraverso un tubo condensatore ad U circondato da un miscuglio frigorifico. In una serie d'operazioni abbiamo consumato 250<sup>gr.</sup> circa di formiato calcico.

La piccola quantità di prodotto condensato, dotato di odore aldeidico ed empireumatico al tempo stesso, consisteva d'un liquido acquoso scolorito, contenente l'aldeide, su cui galleggiava un leggiero strato oleoso di color giallo-bruno. Esso, come già E. Mulder aveva indicato, riduceva fortemente il nitrato d'argento ammoniacale.

Non era nostra intenzione di studiare più accuratamente l'aldeide formica, che credevamo aver ottenuta, tanto più che si possono aspettare ulteriori ragguagli da Hofmann; perciò versammo il prodotto, tal quale, in un vaso circondato di ghiaccio, con 20 volte il suo peso d'acqua, e vi aggiungemmo a piccole porzioni dell'amalgama di sodio insieme a dell'acido solforico, che fosse sufficiente per mantenere il liquido costantemente acido, e ciò nell'intento di convertire l'aldeide supposta in alcool. Terminata l'operazione, si distillò il prodotto, il quale riduceva ancora il nitrato d'argento in modo notevole, non ostante che si fosse impiegato un grande eccesso di amalgama. Si filtrò il distillato per separare un olio insolubile, che proveniva in parte da quello accennato nell'aldeide grezza ed in parte poteva provenire dall'azione dell'idrogeno nascente sull'aldeide formica, come succede per le altre aldeidi, e si sottomise il filtrato ad una serie di distillazioni. Trattando con carbonato potassico le prime frazioni che passavano, si giunse ad isolare una sostanza alcoolica volatile, che mostrava tutte le proprietà dell'alcool metilico. Il prodotto così ottenuto si cominciò a depurare colla distillazione da una sostanza oleosa insolubile nell'acqua, dotata d'un punto di ebollizione più elevato di quello dell'alcool metilico (e della natura dell'olio separato colla filtrazione), poscia si seccò con carbonato potassico fuso e con calce. Il corpo così depurato possedeva l'odore dell'alcool metilico impuro e bolliva tra 66° e 67° con sussulti fortissimi. Era solubile nell'acqua da cui si separava con carbonato potassico.

La quantità d'alcool metilico ottenuta da 250 gr. di formiato calcico era da 3 a 4 gr. Questa cifra, che non rappresenta che un limite inferiore, non essendoci data gran cura di fare una determinazione quantitativa rigorosa della rendita di questa prepara-

163

22

zione, mostra pur sempre che il prodotto di alcool metilico, e in conseguenza di aldeide formica, è relativamente piccolo.

Onde accertar bene la natura del corpo ottenuto, lo chiudemmo in tubi con acido iodidrico fumante ed osservamino che vi si mischiava completamente. La reazione comincia già a temperatura ordinaria con separazione d'un poco d'un olio pesante; ma per completarla abbiamo scaldato a 100°. L'olio pesante prodottosi, decantato, lavato, seccato e sottomesso alla distillazione, la maggior parte passò da 43° a 44°. Il punto d'ebollizione, l'odore ed il peso specifico tanto considerevole che il cloruro di calcio fuso vi galleggiava, non lasciarono più dubbio essere il prodotto ottenuto ioduro di metile. Ciò che venne pienamente confermato dall'analisi seguente:

Ogr,6286 diedero Ogr,2008 di CO<sub>2</sub> e Ugr,1221 di H<sub>2</sub>O.

Ogr,5031 diedero sulla determinazione del iodo secondo Carius Ogr,8206 di ioduro d'argento AgI, e 0,0036 d'argento. In 100 parti:

Trovato	Calcolato	
	CH <sub>3</sub> 1	
	~~~~	
Carbonio 8,71	8,45	
Idrogeno 2,16	2,11	
Iodo 88,99	. 89,44	

Finalmente abbiamo ancora convertito il ioduro di metile in ossalato, corpo cristallino assai caratteristico, scaldando il ioduro con ossalato d'argento secco. Terminata la reazione si distillò l'ossalato formatosi, che si solidificò subito e completamente nel recipiente in cui venne condensato

Dietro queste esperienze noi consideriamo come dimostrato, che il prodotto, che si ottiene dalla distillazione secca del formiato calcico, è veramente dell'aldeide formica, come era da aspettarsi, e che questo corpo fin ora poco conosciuto, possiede come le altre aldeidi la proprietà di combinarsi direttamente coll'idrogeno nascente, formando alcool metilico.

Noteremo ancora terminando che per quanto non abbiamo ottenuta pura l'aldeide formica e la sua condensazione abbia potuto essere agevolata nelle nostre esperienze per la presenza di acqua e di altre sostanze condensabili; pure ci pare probabile, che questa aldeide sia un gas facile a condensarsi, e che il suo punto di ebollizione si trovi non molto al disotto di 0°.

·166

### Bivista di chimica tecnica, da L. GABBA,

La deplorabile tragedia che in un tempo relativamente così breve si dilatò dalle sponde del Reno a quelle della Senna lasciando in uno stato di immensa desolazione molte delle più belle ricche e industriose contrade del mondo civilizzato, ebbe il suo triste e profondo contraccolpo in ogni manifestazione dell'intellettuale attività. L'industria e il commercio furono i primi a soffrire di questa violenta commozione che distruggendo il capitale e paralizzando l'operosità dell'uomo rese impossibile ogni sorta di lavoro tranguillo e proficuo. Di questo fatale mutamento di condizioni in un paese in cui il movimento industriale e commerciale era la prima base di prosperità, di questo mutamento diciamo, ha pur troppo molteplici ragioni di avvedersi chiunque abbia tenuto dietro al progresso delle arti e delle industrie nei mesi decorsi. Questo sguardo retrospettivo riesce poi doppiamente sconfortante in quanto che esso insegna che tale arresto di attività ha avuto luogo anche in quei paesi che non erano direttamente impegnati nella guerra e che tutto il mondo europeo ne risentì più o meno gli effetti.

Considerando un tale stato di cose non possiamo aspettarci che una rivista dei progressi recenti della chimica tecnica ci offra quella moltiforme copia di notizie e informazioni come eravamo abituati a raccoglierne in tempi meno burrascosi dei presenti. Intanto nella speranza che il pronto ritorno della tranquillità risvegli l'attività industriale per un momento sopita, ci faremo a considerare brevemente quel poco di interessante e di utile, che ci fu dato di mietere nel campo delle tecniche applicazioni della chimica.

DRODUZIONE INDUSTRIALE DELL'OSSIGENO E DELL'IDROGENO.

È noto ad ognuno che la preparazione in grande di questi due gaz è uno dei problemi di cui l'industria tentò a più riprese la soluzione. Tra i molti progetti che furono fatti in proposito merita senza dubbio un posto distintissimo quello di Tessié du Mothay, il quale oltre essere assai ingegnoso possiede altresì un grandissimo interesse scientifico. Il processo Tessié du Mothay si fonda su queste due importanti reazioni chimiche; è noto che scaldando fino circa a 450° una miscela di potassa e soda caustica con biossido di manganese si ottiene il manganato di potassa o di soda. È del pari noto che scaldando una miscela di manganato alcalino e di acqua in una corrente di vapore surriscaldato avviene la scomposizione inversa, cioè si ricostituisce l'alcali caustico nel mentre si forma sesquiossido di manganese e svolge ossigeno. Questo processo può essere ripetuto innumerevoli volte colla stessa miscela cosicchè la quantità di ossigeno che la medesima dose di miscela è in grado di fornire, va teoricamente fino all'infinito. Se le indicate sostanze sono pure e vengono mescolate nei rapporti indicati dalle formole si ottiene il 15 per % di ossigeno cioè 5 metri cubi di questo gaz per ogni 50 chilog. di miscela.

L'idrogeno viene alla sua volta preparato secondo Tessié du Mothay nel modo seguente che è altrettanto ingegnoso di quello or ora indicato per l'ossigeno: esso consiste nel riscaldare la calce idrata con antracite. Si produce in tal caso calce anidra, acido carbonico ed idrogeno. La miscela si scalda entro storte di ferro come per la preparazione dell'ossigeno. Dopo che lo svolgimento dell'idrogeno è cessato, si introduce nelle storte un getto di vapore che rigenera l'idrato di calce il quale può essere impiegato un'altra volta. Naturalmente il carbone va mano mano consumandosi e la miscela non serve che per tre settimane, trascorse le quali bisogna aggiungerne una nuova dose. Il prezzo dell'idrogeno così ottenuto e di 10 cent. al metro cubo. Finora questi due processi non hanno ricevuto estese applicazioni : in New-York l'*Oxyhydrogen gas Company* ne ha comperato il brevetto e la preparazione dell'ossigeno e dell'idrogeno è l'oggetto di un'importante industria.

Recentemente l' ing. Mallet di Parigi non ancor soddisfatto dei risultati ottenuti da Tessié du Mothay per quanto essi fossero già molto pregevoli studiò un nuovo metodo di preparazione dell'ossigeno e giunse a estrarre questo gaz dall'aria atmosferica mediante il soccorso dell'acqua. Mallet fondò il suo processo sulla ben nota proprietà dell'acqua di assorbire l'ossigeno in maggior quantità dello azoto atmosferico. L'aria disciolta nell'acqua non è già come tutti sanno una miscela di 79 p. % d'azoto e 21 p. % d'ossigeno ma contiene invece all'incirca 67 p. % del primo e 33 p. % del secondo gaz.

Se quest'aria più ossigenata che è disciolta nell'acqua viene successivamente condotta e compressa entro nuova acqua e se si ripete parecchie volte questa operazione si giunge ad eliminare quasi completamente l'azoto e ad ottenere dell'ossigeno quasi puro che può essere immediatamente applicato per scopi tecnici. Gli esperimenti eseguiti colla macchina proposta da Mallet per condensare e comprimere l'aria nell'acqua vennero sottoposti ad un esatto controllo chimico il quale condusse ai seguenti rilevantissimi risultati

L'aria atmo consta		a La sua	compos	izione d	opo a	verla	compr	essa n	ell'acqua f	ù
		1	2	<u></u> 3	4	5	6	7	8	
Azoto Ossigeno	79	66.67	52.5	37.5	25	15	9	5	2.7 )	in
Ossigeno	21	<b>33.33</b>	47.5	62.5	75	85	91	95	97. <b>3</b> \$	media
			<del></del>	<u> </u>						
	100	100.00	100.0	100.0	100	100	100	100	100.0	

Questo metodo fisico meccanico di preparazione dell'ossigeno merita certamente non minor considerazione di quello esclusivamente chimico di Tessié du Mothay sopra indicato: esso permette di produrre a buon prezzo quantità rilevanti d'ossigeno e faciliterà senza dubbio l'applicazione industriale di questo importantissimo gaz. (Polutech. Journ.)

#### LEGHE DI MANGANESE.

L'Inglese I. F. Allen ha ottenuto leghe di manganese e rame (1) che secondo il suo parere potranno ottenere importanti applicazioni pratiche. La lega di manganese e rame contenente da 5 fino a 80 p. %di manganese, è malleabile, di facilissima lavorazione, e possiede maggior tenacità del rame. Fondendo una tale lega con zinco si ottiene una nuova lega che sotto molti riguardi si assomiglia al pacfong. Secondo Allen il metallo cupromanganico si allega facilmente anche al piombo stagno e ad altri metalli formando diverse leghe di molta durezza che si prestano benissimo ad uso di cuscinetti.

Fin qui la tecnica applicazione del manganese fu impedita specialmente della spesa della sua preparazione. La perdita in manganese nella fabbricazione delle leghe di questo metallo è molto considerevole poichè circa il 10 p. % non può essere ridotto e forma una scoria; inoltre il pronto consumo dei crogiuoli di grafite e dei

(1) Allen ottenne queste leghe fondendo una miscela intima di ossido di manganese (ottenuto dal cloruro di manganese residue della fabbricazione del cloro) con ossido di rame polverizzato e carbone di legno in polvere fina. Lo stesso esperimentatore ottenne del pari leghe di manganese e rame fondendo in un forno Siemens una miscela di carbonato di ossidulo di manganese con ossido di rame e carbone di legno in polvere. forni di fusione nonché la quantità di combustibile richiesto causavano grandi spese che non erano compensate dal metallo ottenuto. Allen crede di aver superato coll'indicato processo tutte queste difficoltà. Recentemente egli presentò alla British Association for Aduanc ec. leghe di manganese e rame, manganese rame e zinco ed altre, nonché varii oggetti fabbricati colle medesime onde mostrare la loro pratica utilità. (Deutsche Indust. Zeit.)

### COMPOSIZIONE DEI CEMENTI.

Chimicamente considerati tanto il cemento romano come il cemento di Portland sono combinazioni di alumina, calce, acido silicico in istato di maggiore o minore compattezza e coesione a seconda della temperatura alla quale vennero sottoposti durante la cottura Oltre le suddette sostanze trovansi nei cementi anche le seguenti combinazioni; ossido di ferro, magnesia, potassa, soda, più raramente litina e qualche volta acido fosforico e solforico: queste ultime tre però sempre in piccolissima dose. In una lunga memoria intorno all'assaggio dei cementi il Dr. C. Bender di Basilea accenna specialmente all' influenza esercitata sui cementi dai succennati loro secondarii costituenti. Se un cemento contiene considerevoli quantità di acido solforico allo stato di gesso, oppure materie che come il solfuro di calcio sono in grado di trasformarsi coll'azione del tempo in gesso sotto l'influenza dell'acqua, tale cemento devesi rifiutare: il 3 p. % di gesso in un cemento basta per pregiudicarne la coesione, poiché mentre esso assorbe acqua accresce considerevolmente di volume.

La magnesia non si trova che raramente nei cementi e il dottor Bender dice di non averne mai riscontrato più del 5 p. %. L'azione della magnesia durante l'indurimento dei cementi è dannosa, e anche nella limitata proporzione del 5 p. % esercita una influenza sfavorevole sopra il grado dell'indurimento sia nell'acqua che nell'aria. La ragione di questo pregiudichevole effetto risiede in ciò che l'acido silicico, secondo le meno recenti esperienze di Heldt, nell'ordinario modo di indurimento del cemento coll'acqua, non è in grado di formare colla magnesia un silicato idrato resistente. Il ferro si trova nei cementi specialmente sotto forma di ossido di ferro. Le opinioni sono ancora divise intorno alla questione dell'influenza che può essere esercitato dalla presenza di una quantità più o meno considerevole di ferro nei cementi : chi si attiene ai risultati della pra-

tica non vi riscontra alcun incoveniente poiche alcuni pregevolissimi cementi ne contengono una considerevole quantità : altri invece non vede nell'ossido di ferro che una sostanza dannosa o per lo meno inutile all'efficacia dei cementi ed appoggia questa opinione sul fatto già constatato da Winckler, Heldt e Michaelis, che cioè le combinazioni dell'ossido di ferro e calce in diversi rapporti equivalenti non si mostrarono resistenti all'acqua. Il Dr. Bender dice che nei cementi più che la presenza dell'ossido di ferro è a temersi quella dell'ossidulo di ferro: secondo le sue esperienze un cemento idraulico che contenga anche piccole dosi di questa sostanza è sempre in condizioni sfavorevoli. Gli alcali potassa e soda si trovano di rado in grande quantità nei cementi. In generale si può dire che gli alcali agiscono favorevolmente in quanto che facilitano la decomposizione dell'argilla. Per questa ragione Pettenkofer consigliò di aggiungere alcali alle pietre da cemento che fossero povere di tali sostenze: atale intento propose di immergere in una soluzione di soda le pietre rese porose con una prima cottura e di sottoporle poscia ad una seconda cottura.

Questo processo è molto costoso e assai poco pratico. Durante l'indurimento dei cementi gli alcali non compiono altro ufficio che quello di intermediario, in quanto che colla loro eliminazione abbandonano il proprio acido silicico alla calce. Ma come ben osserva il Dr. Bender una troppo grande quantità di alcali potrebbe appunto in causa di questo processo di eliminazione nuocere all'indurimento del cemento.

Per l'analogia del soggetto trovi qui posto una succinta notizia intorno ad alcuni recenti lavori sulle pietre artificiali. È forse noto a qualcuno di lettori della presente rivista che F. Ransome di Londra fabbrica pietre artificiali mescolando sabbia, carbonato di calce in polvere e silicato di soda e trattando poi queste miscele con una soluzione di cloruro di calclo con che si produce da una parte silicato di calce e dall'altra cloruro di sodio.

Il silicato di calce serve a conglomerare le particelle sabbiose in una massa dura e resistente mentre il cloruro di sodio viene eliminato dall'acqua. Questa necessaria lavatura è un inconveniente del processo specialmente quando si tratti di grossi pezzi di pietra poichè si richiede molto tempo onde eseguirla completamente, in caso diverso si producono efflorescenze di sale comune le quali se non pregiudicano la solidità e la durevolezza della pietra ne rendono però meno soddisfacente l'aspetto. Perciò Ransome si sforzò di evitare la lavatura e modificò nella seguente maniera il suo processo. Con una miscela di sabbia ordinaria, cemento Portland, silicato di calce in polvere e silice che alla temperatura ordinaria è solubile nella soda caustica, prepara egli dopo l'aggiunta di silicato di soda alla miscela una massa che si mantiene plastica per un certo tempo tanto da foggiarla come si vuole ma poi si indurisce e si cambia in una pietra compatta che resiste al caldo e al freddo, è impenetrabile all'umidità e secondo i fatti esperimenti va sempre guadagnando in durezza.

Le reazioni chimiche succedentisi in tale processo sono da Ransome spiegate nel modo seguente: Quando il cemento Portland che consta di silicato di alumina e calce viene in contatto col silicato di soda, quest' ultimo si decompone in modo che il suo acido silicito forma silicito di calce colla calce del cemento Portland mentre la soda caustica viene eliminata. Ma la soda caustica si combina poi immediatamente colla silice solubile che è un componente della miscela e si forma di nuovo silicato di soda che viene decomposto dalla calce del cemento Portland. Se in ogni successiva decomposizione del silicato di soda venisse eliminata tutta la soda, in allora il descritto processo potrebbe continuare finchè vi è presenza di silice solubile con cui la soda caustica si può combinare, oppure finché non vi è più calce incombinata onde decomporre il silicato di soda. Ma la realtà è che tutta la soda caustica non viene eliminata, e sembra che si formi un doppio silicato di soda e calce, in conseguenza di che la soda passa a poco a poco in combinazione.

Mediante questo processo Ransome ottenne pietre somiglianti a marmo e coll'aggiunta di pezzetti di quarzo e di alquanto ossido di ferro preparò pietre somiglianti al granito che sono capaci di una bella pulitura e che hanno su quelle naturali il vantaggio di poter acquistare qualsivoglia forma.

# (Deutsche Ind. Zeit. e Engineering)

## IL CLORURO D'ALLUMINIO IDRATO COME DISINFETTANTE.

Il Prof. Gamgee noto per i suoi esperimenti sulla conservazione delle sostanze alimentari ha recentemente arricchito la serie degli antisettici e disinfettanti col cloruro d'alluminio idrato o clorallume come si chiama in commercio. I vantaggi di questa sostanza sono i seguenti: non ha sapore e non è velenosa e perciò può essere portato senza pericolo a contatto dell'organismo; impedisce alla fermentazione di incominciare, la arresta quando è già incominciata, assorbe i gaz putridi e distrugge i parasiti; gli alimenti possono essere conservati per giorni intieri senza subire alterazione in una soluzione allungata di cloruro di alluminio: con guesta soluzione Gamgee ha conservato a lungo dei pesci freschi. I mezzi disinfettanti finora in uso presentano tutti alcuni inconvenienti di cui il clorallume va esente; il cloruro di zinco che nel suo modo d'azione è quello che più gli assomiglia è velenoso; l'acido fenico ha un odore ingrato: l'ipoclorito di calce sparge insopportabili vapori, i permanganati producono macchie, e infine l'acido solforoso non è di troppo facile applicazione. Per gli scopi ordinarii bastano soluzioni di clorallame aventi il peso specifico di 1,006 a 1,010: soluzioni più concentrate comunicano agli alimenti in esse conservate uno speciale sapore. Fin quì il prof. Gamgee: non possiamo però abbandonare questo interessante argomento senza comunicare gli esperimenti di Grace Calvert in proposito e ci sentiamo indotti a farciò tanto più che i risultati di Calvert presentano gualche divergenza da guelli di Gamgee, e richiedono un controllo.

(Deuts. Ind. Zeit. e Polit. Jour.)

## SULL'EFFICACIA DEI DIVERSI DISINFETTANTI.

Calvert cercò di constatare l'efficacia dei varii mezzi antisettici e disinfettanti finora suggeriti dalla teoria e dalla pratica; a questo intento egli introdusse entro bottiglia aperta, da una parte miscele di albumina sciolta in diversi antisettici, dall'altra miscele di pasta di farina di frumento coi medesimi antisettici, e determinò poi quanto tempo ci richiedeva per la manifestazione di quei gas putridi che sono l'indizio della incominciata fermentazione della materia organica.—Si ottennero i seguenti risultati:

Nome del disinfettante Qua	antità	Tempo richiesto	per lo svolgimento dei gas di a 20°-21°. C. nella pasta di farina
	%	nell'albumina	nella pasta di farina
Polvere disinf. Mc. Dougall	5	11 giorni	25 giorni
Polvere » con acido carbol.	5	rimase fresca	rimase fresca
Clorallume	2	9 giorni	
Ipoclorito di calce	5	16 giorni	14 giorni
Cloruro di zinco	2	15 giorni	
Permanganato di potassa	5	—	

23

173

***			
Nome del disinfettante	Quantità	Tempo richiesto	per lo svolgimento dei gas idi a 20°-21°. C.
	0⁄0	nell'albumina	nella pasta di farina
Catrame	5	21 giorni	25 giorni
Acido carbolico (fenico)	2	rimase fresca	rimase fresca
Acido cresilico	2	>	3
Senza aggiunta	—	5 giorni 🕚	7 giorni

4

471

Ricordiame qui che la polvere disinfettante Mac Dougall secondo dati inglesi ci consta essere una miscela di fenato di calce e di solfato di magnesia, secondo il Dr. Nessler di Carlsruhe invece non sarebbe altro che la calce delle fabbriche del gaz. Calvert conclude dai suoi 'esperimenti che l'acido carbolico e l'acido cresilico sono i soli efficaci antisettici poichè la loro azione si estende fino all'essiccamento della soluzione d'albumina e della pasta di farina. Il cloruro di mangnanese, il vitriolo di ferro, l'ipoclorito di calce, il permanganato di potassa e il clorallume possono essere impiegati solo quando si vuol allontanare l'odore delle materie in putrefazione. (D. I. Zeitung.)

#### SULLA SAFRANINA.

Sotto il nome di safranina fu da poco introdotta in commercio da R. Knosp fabbricante di colori a Stuttgart una nuova materia colorante di cui ci è per altro ancora ignota la composizione chimica; tale sostanza si vende in forma di una pasta densa a riflesso metallico è completamente solubile nell'acqua e presenta una stabilità superiore a quella dei colori d'anilina; sotto questo riguardo presenta molta somiglianza col violetto di Perkin: il suo potere colorante è grandissimo 1 chilg. di safranina tinge circa 51 chilg. di cotone in un rosa carico molto vivo; la medesima quantità è sufficiente per 8 chilg. di seta. Per quanto si riferisce alla pratica applicazione della nuova materia colorante, diremo solo che basta scioglierla in una grande quantità di acqua bollente e quindi si filtra la soluzione. Tale soluzione può essere impiegata direttamente per la tintura della seta.

Il cotone invece esige un mordente; lo si lascia per un pajo d'ore in un bagno di sapone e dopo averlo lavato lo si porta in un bagno di acetato di piombo, dopo di che è rimesso di nuovo nel bagno di sapone, lavato e quindi tinto. In questo modo si ottiene una tinta rosa. Un vantaggio della safranina è quello di poter derivarne un carminio col mezzo del quale si può stampare sul cotone con una tinta rosa assai delicata. *(Reimann's Förber Zeitung.)* 

## NERO D'ANILINA.

La storia chimica del nero d'anilina resta ancora a farsi; finora il nero d'anilina non è un'essere chimico ben definito, od una sostanza che si possa produrre isolatamente nè si può ancora dirlo un prodotto che abbia ricevuto una forma commerciale; bisogna, produrlo direttamente sui tessuti e salvo alcuni tentativi eseguiti di recente per applicarlo alla tintoria, oggidi è solo la stamperia che se ne serve.

I chimici sono ancora incerti sulla natura chimica del nero d'anilina quale si ottiene sia secondo il processo di Sightfoot che secondo quelli migliorati di Lauth, di Sacc, di Rosenstiehl, di Koechlin; è una sostanza completamente insolubile nell'acqua, alcool ed etere, benzina, sapone bollente, alcali, acidi: è un pò solubile nei sali di anilina, è di un bel nero velutato: gli acidi lo fanno passare al verde e gli alcali ripristinano la tinta primitiva.

Recentemente i signori Heil e Comp. di Berlino fecero fare un passo importante all'industria del nero d'anilina in quanto che essi riuscirono a preparare isolatamente ed a mettere in commercio un nero d'anilina che ha bisogno solo di essere macinato ed ispessito coll'albumina onde ottenere una tinta di un bello e intenso nero. Il colore è tanto più intenso quanto più a lungo l'albumina fu incorporata colla massa. L'albumina serve qui alla fissazione del nero nello stesso modo in cui agisce coll'oltremare, col verde Guignet ed altri colori, vale a dire essa trattiene le tinte.

Il vantaggio dell'invenzione dei signori Heil e Comp. sta in ciò che non è più necessario produrre il nero al momento e che quindi molte delle difficoltà della sua applicazione sono scomparse. Ma finora non possiamo dir nulla intorno alla composizione chimica del nero nuovo d'anilina poichè esso non fu per anco l'oggetto di una indagine chimica e tutto quanto si sa a suo riguardo non si limita che a delle congetture. (Reimann's Färbers Zeitung).

### RIMEDJ SECRETI.

Molti esempi e prove dei danni prodotti dalla vendita dei.così detti rimedii secreti sono registrati in una lunga e interessante

raccolta che il Dr. Jacobsen di Berlino, l'implacabile nemico di ogni frode di cui si vuol fare complice la chimica, pubblicò e sta pubblicando nel suo Chemisch-Technisches-Repertorium. Ne togliamo alcun'esempio per mostrare quanto sia necessario che le autorità sanitarie si occupino di questo importante argomento. Nomineremo dapprima l'acqua orientale del Dr. Walker di Londra il gran matadoro dei fabbricanti di rimedii segreti: gli è rivale del Dr. Raudnitz 🥤 di Vienna il quale vende un liquido che contiene il 10 p. % di acido acetico e 1  $\frac{1}{2}$  p.  $\frac{0}{0}$  di acetato di ammoniaca mascherati con muschio e mescolati con 90 p. % circa di acqua. Il Dr. Raudnitz vanta le azioni elettriche chimiche, fisiche, meccaniche e telluriche del suo privilegiato liquore e le sue ravvivanti influenze sulle comunicazioni elettromagnetiche. Più seria è l'injezione galenica venduta da Franz Schwaislose di Berlino; 100 gr. di questa injezione che costano it. L. 7, 50 contengono 65 gr. acqua. 25 gr. gomma arabica, 4,5 gr. zucchero di piombo e il resto tintura d'oppio: il valore reale sarebbe di pochi centesimi.

Non meno impudente è la tintura Ricord fatta dal medesimo fabbricante. Questa tintura che non è veramente una tintura ma una pomata si compone di cera, grasso, olio e costa L. 7, 50 ogni vasetto di 40 gr. Viene poi il sugo di Genziara dei Geb. Hagspiel di Obersthanfen, e la pomata di Blücher di Lipsia tanto celebrata contro i reumi: questa pomata deve essere distesa solo sopra carta da scrivere di prima qualità (sic!) perchè (sic!) sulla carta d'altra qualità come pure sul lino, sul cotone ecc. non può dare il medesimo effetto—E così via di mille altri casi. (Chem. Techn. Repert.)

Biella 28 febbrajo 4874.

### Notizie di Chimica agraria e di Chimica Asiologica da A. COSSA.

Ricerche intorno al valore nutritivo dei differenti foraggi.

In una recente pubblicazione (1) il prof. Emilio Wolff descrive molto diffusamente una serie numerosa di ricerche da lui istituite

(1) E. Wolff. Versuche über die Verdaulichkeit oder Ausnutzung verschiedener Futtermittelthätigkeit der landwirthschaftlich-chemische Versuchsstation Hohenheim in den Jahren 1866 bis 1870, Berlin 1871, pag. 68-111.



allo scopo di determinare il diverso valore nutritivo di molte sostanze somministrate a pecore allevate nella stazione sperimentale unita alla scuola superiore di agricoltura di Hohenheim (1).

Le risultanze delle esperienze del Wolff sono indicate nei seguenti due prospetti, dei quali il primo riassume la composizione centesimale dei diversi foraggi completamente essiccati; il secondo indica la quantità per cento che di ogni singolo componente dei foraggi venne dagli animali digerita ed assimilata.

r -

	Ceneri	Sostanze proteiche	Naterie estrattive non azol.	Fibra legnosa	Sosianze grasse
Fieno comune	4,19	11,19	47,68	34,75	2,19
Fieno di trifoglio rosso 1868	8,42	19,37	43,92	24,45	3,84
» » » 1869	6,71	15,87	41,35	31.49	3,58
Trifoglio fresco fiorito; primo taglio.					
» » » secondo » .					
Barbabietole	8,45	13,60	70,35	7,04	0,56
Pomi di terra					
Tritello di fave	3,74	28,94	57,97	7,69	1,66
Crusca di farricello	6,41	16,12	62,04'	9,37	6,06

1	r:	÷	
		L	
	ι.	L	٠

	Sosiauza seeca	Sostanze organiche	Sostunze proteiche	Materie estratlive non azot.	Fibra legnosa	Sostanze grasso
	PER	OGNI CEN	TO PARTI	NB VENNE	RO ASSIM	LATE:
Fieno comune di prato	45,66	46,16	41,09	48,89	46,74	10,21
Fieno di trifoglio rosso 1868.	57,53	50,10	59,61	63,31	51,76	54,82
<b>» » • • • • • • • • • •</b>	60,23	61,43	63,68	67,37	51,23	71,80
Trifoglio verde fiorito; 1º taglio.	63,92	66,10	66,29	76,67	49,42	54,84
» » » 2° ».	63,92	65,92	72,68	73,16	51.34	64,09
Barbabietole	87,12	87,34	72,96	97,28	?	?
Pomi di terra	85,59	89,73	66,06	96,30	?	?
Tritello di fave	92,97	93,89	94,65	94,59	74,75	100;00
Crusca di farricello						

(1) La razza delle pecore che servirono alle esperienze del prof. Wolff derivava dall'incrociamento della razza Merinos, colla razza Wurtemberghese. Tra le conclusioni che si possono dedurre dalla lunga serie di esperienze istituite dal Wolff notiamo principalmente le seguenti:

Il valore nutritivo del trifoglio non si mantiene eguale nei diversi periodi del suo sviluppo; infatti mentre gli animali assimilano il 70 per cento delle sostanze organiche contenute nel trifoglio giovane, ne assimilano appena il 60 per cento quando questo foraggio ha raggiunto lo stadio della completa fioritura.

La somma delle sostanze organiche contenute nei pomi di terra e nelle barbabietole è assimilata in una misura pressochè eguale dagli animali, i quali ne digeriscono i nove decimi.

In tutti i foraggi cimentati le materie estrattive prive di azoto, (idrati di carbonio) sono molto più assimilabili delle sostanze proteiche.

# Ricerche analitiche sulle roccie, dal punto di vista dei loro principj assimilabili dai vegetali.

È un fatto già conosciuto da molto tempo che le più importanti sostanze minerali necessarie allo sviluppo completo delle piante si trovano disseminate in guasi tutte le roccie; tuttavia crediamo utile di riassumere le risultanze delle ricerche recentemente istituite dal dottor Costantino Kosmann allo scopo di rintracciare e determinare la quantità di dette materie che si trovano in alcune roccie dei Vosgi, e della Foresta Nera. Limiteremo il nostro riassunto ad indicare le quantità di acido fosforico, di potassa e di soda, le quali vennero trovate in proporzioni relativamente grandi.-Sarebbe veramente opportuno che si intraprendesse anche per le roccie italiane un lavoro simile a quello che per le roccie dei Vosgi ha con molta intelligenza istituito il Kosmann. Crediamo che con molta probabilità si potrebbe arrivare alla medesima conchiusione formolata dall'autore tedesco; giacchè da pochi saggi istituiti sulle roccie granitiche dell'Italia superiore vi abbiamo sempre riscontrato la presenza dell'acido fosforico in una proporzione che qualche volta superava l'uno per cento.

Non trascriviamo i metodi di analitici seguiti dall'autore perchè non presentano nulla di nuovo, quantunque dalla loro descrizione apparisca evidentemente che il Kosmann ha usato la massima diligenza per allontanare tutte quelle cause di errore che facilmente si incontrano in analisi di tal natura.—Le cifre che qui riproduciamo si riferiscono a cento parti in peso della roccia completamente essiccata.

1	Acido fosforico.	Potassa.	Soda.
Porfido bleuastro di Schirmenck	1,994	0,602	1,002
Granwacke metamorfico di Turckeim	1,430	0,274	0,398
Schisto Argilloso di Thann		0,496	1,320
Porfido bleuastro Sienitico di Kattenbach	0,676	0,405	1,028
Porfido Granitico di S <sup>te</sup> Marie aux Mines	1,992	0,315	0,603
Sienite Anfibolica di Neuf-Brissach	0,020	0,616	0,755
Calcare Conchiglifero di Landau	0,129	0,274	1,196
Calcare Giurassico oolitico di Baden	1,728	0,494	1,583
Calcare Giurassico di Blumenberg Colmar	0,430	0,307	0,104
Calcare Giurassico oolitico Colmar	0,397	0,219	
Calcare conchiglifero di Letzenberg	0,288	0,268	0,261
Calcare conchiglifero di Westhalten	0,510	0,351	1,397
Calcare Giurassico del Monte Salève, Ginevra	a 0,645	0,430	1,837

Nelle roccie siliciche l'acido fosforico si trova allo stato di fosfato ferroso-ferrico; nelle roccie calcari invece allo stato di fosfato tricalcico.

L'autore ha pure istituito alcune ricerche sperimentali per esaminare l'azione esercitata dalle roccie sopraindicate, quando vengono adoperate come concimi. I risultati da lui ottenuti furono soddisfacenti, ma, come molto a proposito, soggiunge lo stesso Kosmann prima di poter dedurre dai risultati ottenuti con piccoli saggi di coltivazione, delle conclusioni applicabili all'agricoltura esercitata su di una vasta scala, è necessario di risolvere il problema economico della polverizzazione industriale delle roccie. (Archives del Sciences plysiques et naturelles—Genève 15 Frevier 1871).

#### Notizie di cristallografia da G. STBUVÉR.

A. STELZNER — Quarz und.... Del Quarzo a facce trapezoidali. (Neues Iahrbuch für Mineralogie, Geologie un Palaeontologie, von

C. Leonharel und H. B. Geinitz. Stoccarda. 1871, 8° fase. 1° p. 33). Si sa che i cristalli di guarzo provenienti da certe località, oltre

alla combinazione del prisma esagono regolare colla piramide esagona

regolare, presentano certe facce cui, a motivo della loro forma geometrica, i cristallografi diedero il nome di facce rombe c trapezoidali. La disposizione di tali faccette sugli angoli solidi laterali dei cristalli di guarzo è in intima relazione coi fenomeni prodotti dalla polarizzazione circolare della luce di cui gode il minerale in discorso. Lo Stelzner, studiando la paragenesi dei giacimanti minerali donde furono estratti cristalli di guarzo a facce trapezoidali. venne a conchiudere che questi ultimi vi sono costantemente accompagnati da una o più dei seguenti minerali: Avatite. Assinite. Datolite, Fluorite, Mica, Topazio, Tormalina, oltre a Smeraldo, Scheelite, Ematite, Anatasio, Rutilo, Brookite. Sfeno, Wolfram e Cassiterite. Ponendo mente non solo alla coesistenza delle sovradette sostanze, ma altresì all'ordine cronologico in cui ebbe luogo la loro cristallizzazione, l'autore potè stabilire in generale la loro contemporaneità. Ora i sovraccennati minerali, associati al guarzo, o contengono Fluoro, Cloro, e talvolta anche del Boro, ovvero possono, secondo le esperienze di Daubrée, Deville, Hautefeuille ed altri, formarsi per decomposizione di Fluoruri e Cloruri. Parrebbe adunque che ogni gualvolta il guarzo cristallizzava in presenza di sostanze contenenti Fluoro, Cloro o Boro, queste fossero cagione dello sviluppo di facce trapezoidali. V' ha di più. Il Leydotl facendo agire i vapori di acido fluoridrico su cristalli di guarzo, potè ottenere una faccia trapezoidale sufficientemente piana e lucente da essere misurata al goniometro a riflessione. La quale osservazione, unitamente alle esperienze dei sovranominati chimici francesi, farebbe supporre che, in taluni casi almeno, anche l'acido fluoridrico svoltosi per docomposizione di Fluoruri metallici, esercitando la sua azione corrosiva su cristalli di guarzo anteriormente formatisi, abbia potuto produrvi delle facce trapezoidali.

A. SCHRAUF — Mineralogische Beobachtungen. (Sitzungsberichte der k. k. Akad. Wissensch in Wien. 8°, vol. LXII. Parte II, fascicolo d'ottobre 1870).

Sotto il titolo di « osservazioni mineralogiche » l'autore intende rendere di pubblica ragione le indagini, massime cristallografiche, da lui sopra parecchi minerali istituite mentre attendeva alla pubblicazione del 3º volume della sua « Mineralogia fisica » non che alla continuazione del suo grande « Atlante delle forme cristalline del Regno Minerale » di cui, or son pochi anni, vide la luce il primo fascicolo. Nella prima serie di tali osservazioni troviamo ricerche relative alla Apofillite, Sfeno, Assinite, Aragonite, ed Apatite, le quali qui sotto brevemente ricapitoliamo.

1. Al 1º numero l'autore descrive per la prima volta un geminato di Apofillite proveniente da Korosoak (Disko, Groenlandia) in cui asse di geminazione è la normale ad una faccia della forma primitiva 111 (orientazione e notazione adottate dal *Miller*). Alle 13 forme semplici finora note nella Apofillite secondo *Descloizeaux* (Manuel de Minéralogie vol. I, p. 125) si aggiunge una nuova del simbolo 621, scoperta dallo *Schrauf* sopra un cristallo della nuova Iersey.

2. Il secondo articolo è dedicato alla descrizione di geminati di Sfeno che s'incontrarono nell'Obersulzbachthal delle Alpi Salisburghesi, in uno strato di Amianto bianco ed associati a splendidi cristalli di Epidoto.

Lo Sfeno vi si osserva in gemelli formati secondo la legge abituale in cui asse di geminazione è la normale a 100 (adottando, d'accordo con *Descloizeaux* e *Schrauf*, qual forma primitiva la piramide monoclina per cui l'angolo degli assi inclinati è di 119° 43' ed i parametri a:b:c::0.7543:1:0.8539) e distinti per il passaggio che svelano, di geminati a penetrazione ad altri a giustaposizione, il quale passaggio ci dà anche la spiegazione dell'apparente emimorfismo dello Sfeno che si volle stabilire sulle osservazioni eseguite sopra cristalli provenienti da altre località.

3. Ai differenti modi d'orientazione, adottati finora per le forme della Assinite, se ne sostituisce un'altro, il quale fa risaltare l'analogia che v'ha, sotto l'aspetto morfologico ed ottico, fra le forma tricline del detto minerale e quelle monocline dello Sfeno. Questo risultato si ottiene dando alle facce segnate dagli autori colle lettere p, r, u, y, v, i simboli 001  $1\overline{1}1$ , 111, 100, 110, talchè le nuove costanti cristallografiche della Assinite sarebbero:

> a:b:c:: 1.15542:1:0.86415 $\xi = 96^{\circ}57', \pi = 98^{\circ}52', \zeta = 103^{\circ}2'$

I simboli di tutte le forme già note e di quelle nuove dallo stesso Schrauf osservate, furono calcolati sulla base di tali costanti, riuniti in un quadro e posti a confronto dei simboli che ad esse forme si converrebbero, adottando i modi d'orientazione seguiti da Rath, Descloizeaux e Miller. Un secondo quadro contiene i principali angoli tutti nuovamente determinati.

24

182

4. A Poloma in Ungheria, 50 anni fa, furono incontrati, in compagnia di Apatite e di oro nativo, alcuni bei campioni di Assinite, i quali ora si trovano in gran parte nel Gabinetto Mineralogico di Vienna. Esaminando tali cristalli di Assinite ricchissimi di facce, lo *Schrauf* vi scuoprì tre nuove forme cui dà simboli 101, 313, 421.

5. Su cristalli di Assinite, provenienti dall'isola di Vollkostroff nel lago d'Onega, ove s'incontrarono associati a Quarzo, Ametista, minerali di rame ecc., l'autore trovò 3 nuove forme i cui simboli sono: 112, 123, 124. Il numero totale delle forme al giorno d'oggi conosciute nella Assinite, sale così a 40, cifra non superata da alcun altro minerale triclino.

6. Al nº 6 delle sue « Osservazioni » Schrauf descrive parecchi interessanti geminati di Aragonite, formati secondo la solita legge in cui asse di geminazione è la normale ad una faccia del prisma verticale 110, e provenienti da Horschenz, Dognaczka, Werfen, Herrengrund, Leogang e Molina. Le sue ricerche svelarono all'autore l'esistenza di 6 nuove forme notate coi simboli:

### 011, 32.0.1, 40.0.1, 48.0.1, 20.20.1, 48.48.1,

di cui la prima s'incontrò sopra un cristallo di Horschenz, le altre su cristalli provenienti da Dognaczka nel Banato; 48.0.1 osservasi anche a Werfen. I simboli delle forme furono calcolati, ponendo

a:b:c::1.5896:1:0.5727,

invece di

a:b:c::1.5896:1:1.1454,

come finora si era solidi a fare.

7. Da lungo tempo il Breithaupt ha chiamato l'attenzione dei cristallografi sul fatto che gli angoli diedri dei cristalli frequentamente diversificano non poco dai valori teoricamente determinati; ma le sue idee in modo generale soltanto e senza corredo di esatte misure enunciate, non furono adottate dai mineralisti, e quasi messe in oblio, finchè nel 1859-60 lo stesso sullodato autore ne volle tirar profitto per stabilire i suoi 13 sistemi cristallini. Lo Schrauf da tali tentativi fu indotto non solo ad intraprendere indagini teoriche che lo condussero a sostituire al sistema romboedrico quello ortoesagonale, ma volle altresì istituire numerosa serie di misurazioni goniometriche su cristalli il più possibilmente perfetti di Apatite, provenienti da Tumilla in Spagna. Dalle sue ricerche l'autore crede di poter conchiudere che da un lato le differenze tra teoria e osservazione, in cristalli ben formati di Apatite, sono minime e forse scomparirebbero affatto prendendo le medie di molte misure; che dall'altra parte indicano per lo più un incipiente passaggio del sistema romboedrico a quello dimetrico, il quale passaggio si svela anche nella estensione relativa delle facce. Quest'ultimo fatto richiederebbe, secondo l'autore, di riferire i cristalli romboedrici ad un sistema ortoesagonale.

8. L'ottavo numero delle « Osservazioni mineralogiche » contiene il quadro delle forme della Apatite riferite al sistema ortoesagonale dell'autore e poste a confronto coi simboli ad esse dovuti secondo le notazioni adottate da Kokscharow, Descloizeaux, Miller e Strüver.

9. Unitamente ai sovraccennati cristalli di Assinite di Poloma in Ungheria, s'incontrarono cristallini di Apatite delle combinazioni: 101,111,100.221,210,410.322,e 101,111,100.221,321,210,311,211,410. 322,520.432 (notazione e forma primitiva del *Miller*.)

10. Alle 17 forme semplici finora note nella Apatite, Schrauf ne aggiunge 6 nuove i cui simboli sarebbero (conservando la forma primitiva del *Miller*): 765,432,741,513,524.201,855.774. La prima di tali forme trovossi sulla Francolite d'Inghilterra, l'ultima nella Apatite di Schlackenrald nell'Erzgebirge, e le altre quattro sopra cristalli del S. Gottardo.

V. V. ZEPHAROVICH — Geminati di Augite nel Basalte di Schönhof presso Saatz in Boemia. (Neues Iahrbuch für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie von G. Leonhard u. H. B. Geinitz. 8°, 1871, fasc. 1°, p. 59-61).

Il Signor Urba incontrò nel Basalte feldispatico della suddetta località interessanti gemelli di Augité, in parte a penetrazione e formati secondo la nuova legge in cui asse di geminazione è la normale a 101 (*Miller*), in parte a giustaposizione od a parziale penetrazione, e riferibili alla legge, trovata da *Breithaupt* e descritta dal *Naumann*, per la quale asse di geminazione è la normale ad una faccia della piramide 122, non ancora segnalata fra le numerose forme semplici del Pirosseno.

# SOMMARIO DI GIORNALI

dill.

#### **Annalen** der Chemie und Pharmacie

t. CLVII, fascicolo di febbraro 1871.

T. PETERSEN ED R. BAEHR-PREDARI - Degli acidi clorofenolsolforici, p. 121.

Gli autori hanno trovato, che l'orto-clorofenole, prima ottenuto da Dubois, preparato per l'azione del cloro sul fenole a 0°, da dell'idrochinone, quando viene fuso colla potassa. Per l'azione dell'acido solforico fumante sull'orto-clorofenole si ottengono due acidi clorofenolsolforici, che vengono separati, approfittando della diversa solubilità dei loro sali potassici. Gli autori chiamano  $\alpha$  clorofenolsolforico quello dei due acidi isomeri, che si forma in maggior copia, ed anzi quasi esclusivamente, quando l'azione ha luogo a caldo. Lo si ottiene in bei cristalli della composizione C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.Cl.OH.SO<sub>3</sub>H+H<sub>2</sub>O, molto solubili nell'acqua, fusibili a 75-76°. Gli autori ne descrivono le reazioni e varii sali, anche un etere della formola C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.Cl.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.SO<sub>3</sub>K. Essi ammettono, che OH,Cl e SO<sub>3</sub>H in quest'acido occupano i posti 1, 2, 3 nel nucleo benzolico.

Dall'acido isomero  $\beta$  clorofenolsolforico, che si forma in minor quantità, fu studiato principalmente il sale potassico, il quale è meno solubile del primo: OH,Cl e SO<sub>3</sub>H vi si trovano ai posti 1, 2, 4.

I sali potassici, tanto dell'uno, quanto dell'altro acido danno dell'acido pirogallico, quando vengono fusi colla potassa.

Quando si tratta il clorofenole con eccesso d'acido solforico a 400°, si ottiene dell'acido clorofenoldisolforico, del quale è stato analizzato un sale baritico

#### C6H2.CI.OH.(SO3)2Ba.

T. PETERSEN E R. BAEHR-PREDARI — Azione dell'acido nitrico concentrato sugli acidi clorofenolsolforici, p. 154.

L'acido grezzo ottenuto per l'azione dell'acido solforico sull'ortoclorofenole fu trattato con acido nitrico a 4,4. Il prodotto principale è il dinitroclorofenole

#### C6H2.CL.(NO2)2.HO

del punto di fusione 80°,5, il quale è già conosciuto pei lavori di Dubois, di Faust e Saame ed altri. Gli autori comunicano le misure dei suoi cristalli e ne descrivono varii sali e l'etere etilico. La formazione dell'anzidetto dinitroclorofenole è accompagnata da quella d'un prodotto isomero, che fonde a 114°, e d'un dicloronitrofenole, il quale fonde a 106°. I tre prodotti si separano per la diversa solubilità dei loro sali potassici.

Il dinitroclorofenole del punto di fusione 114° è più solubile del suo isomero e lo stesso vale dei suoi sali, dei quali gli autori descrivono alcuni. Essi considerano tanto questo corpo, quanto il dicloronitrofenole, di cui hanno pure esaminato alcuni sali, come corpi nuovi.

T. PETERSEN - Dinitroclorofenole del punto di fusione 69°, p. 165.

L'acido clorofenolsolforico grezzo, trattato a freddo con acido nitrico la 1,33 produce un dinitroclorofenole, che fonde a 69°, il quale pare esser identico con quello ottenuto per diversa via da Engelhardt e Latschinoff.

Sciolto a caldo nell'acido nitrico o solforico, esso si trasforma nell'isomero, che fonde a 80°,5. L'autore ne descrive alcuni sali e l'etere etilico.

T. PETERSEN - Sulla costiluzione dei nitroclorofenoli, p. 171.

L'autore fa una rassegna dei varii nitroclorofenoli conosciuti e di alcuni corpi contigui, e discutendone le trasformazioni chimiche, cerca a determinare, quale sla nel nucleo benzolico la posizione relativa di Cl,NO<sub>2</sub>,OH, la quale per ciascuno di questi corpi si deve considerare come la più probabile nello stato attuale delle nostre cognizioni.

W. v. SCHNBIDER - Studii sulla costituzione del diamilene, p. 183.

Ossidando il diamilene (preparato per l'azione dell'acido solforico sull'amilene) si ottiene dell'ossido di diamilene  $C_{10}H_{20}O$ , che pare esser identico con quello prima ottenuto da Bauer, ed innoltre un acido  $C_7H_{14}O_3$ , che l'autore chiama ametenico. Il  $C_{10}H_{20}O$  è un olio, che bolle tra 180 e 190°, riduce l'ossido d'argento, non si combina col bisolfito sodico, e fornisce all'ossidazione l'acido ametenico; trattato col PBr<sub>5</sub> pare che dia  $C_{10}H_{19}Br$ .

L'àcido ametenico  $C_7H_{14}O_2$  è un olio, che bolle tra 180 e 230°, scomponendosi un poco. I suoi sali vengono già decomposti dal CO<sub>2</sub>. Continuando ad ossidarlo, si ottiene dell'acido acetico, del CO<sub>2</sub> ed una materia resinosa.

Queste esperienze non bastano a dilucidare la costituzione del diamilene, intanto vanno d'accordo con quelle formole, che oggi si possono considerare come le più probabili per il diamilene, cioè :

 $\begin{array}{cccc} (CH_3)_2HC & (CH_3)_2HC & CH(CH_3)_2\\ HC--CH_2 & HC--CH\\ H_2C--CH & H_2C--CH_2\\ -CH & H_2C--CH_2\\ -CH(CH_3)_2 \end{array}$ 

delle quali quindi l'autore crede, che o l'una o l'altra esprima il diamilene.

0. IACOBSEN - Estratto di carne di Phocaena communis, p. 227.

Price trovò nel 1850 della creatina nella carne d'una balena. L'autore esaminò i prodotti, che la carne del deifino cede all'acqua fredda. Sottomettendo al medesimo trattamento 10 chilogr. di carne di delfino ed altrettanto di carne di cavallo, egli ottenne i seguenti risultati :

	delfino	cavallo
creatina	6,10 gr.	7,60 gr.
sarchina	1,05	. 1,28
santina	tracce	0,11
inosite	0,08	0,30
ac. lattico	7,45	4,47
taurina		0,70

0. IACOBSEN – Essenza di Geranio indico, p. 232.

L'essenza di Geranio trovata nei commercio era otticamente inattiva e conteneva un poco d'acido valerico libero. Innoltre può contenere delle volte dell'alcoole e dell'olio grasso (come sofisticazione). Essa consiste principalmente di  $\cdot$  geraniole  $\cdot$ , C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O, liquido incolore, d'odore di rose, che bolle a 232-233°. Sotto l'azione della potassa fusa, oppure per l'azione di varii ossidanti, il geraniole dà dell'acido valerie o. L'acido nitrico a 1,2 produce del nitrobenzole, dell'acido cian idrico ed un acido resi186

noso; alla lunga dà dell'acido ossalico. Il geraniole si comporta in generale come un alcoole monoatomico, simile al suo isomero, il borneole, e dà un etere  $C_{20}H_{34}O$ , un cloruro  $C_{10}H_{17}Cl$ , un bromuro, ioduro, cianuro, solfuro, valerato ec.. Trattato con ZnCl<sub>2</sub> o con P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> genera il • geraniene •  $C_{10}H_{16}$ , che bolle a 162-164°.

0. IACOBSEN - Esame d'una torba compatta svedese, p. 240.

L'autore ne ha fatta l'analisi elementare e l'analisi della cenere. La torba cedeva all'etere o al benzolo delle resine contenenti ossigeno, affatto simili a quelle, già descritte da Mulder. Torbe di altra origine hanno dato risultati simili. L'autore, d'accordo con Mulder, ne conclude, che quelle resine non sono residui di piante, ma prodotti della formazione stessa della torba. Non si trovò mai della paraffina nelle torbe.

0. IACOBSEN — Alcuni composti del clorale con alcooli ed amidi, p. 243.

L'autore ha preparato per combinazione diretta dei composti di clorale coll'alcoole metilico, amilico (1) e cetilico, i quali vengono scomposti dall'acido solforico. Innoltre il clorale si combina direttamente coll'acetamide (C2HCl3O.C2H3O.NH2), colla benzamide (C2HCl3O.C7H5O.NH2), coll'urea forma (C2HCl3O.COH4N2) ed un secondo composto [C2HCl3O)2.COH4N2]. I composti colle amidi non vengono attaccati dagli acidi diluiti, ma subiscono la decomposizione per l'azione degli alcali.

#### Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.

Anno VI, 1871, fascicolo 4°, e 5°

55. AL. G. BAYER — Sopra una base amologa della cianetina, p. 176.

L'autore aveva ottenuto questa base più di un anno avanti (Berichte ecc. di Berlino, 1869, p. 319) per l'azione del sodio sull'acetonitrile, e gli aveva dato il nome di cianometina, e la formola  $C_{g}H_{g}Az_{3}$  confermata dalla composizione centesimale, per anologia del modo di formazione e dei caratteri colla cianoctina e la cianofenina. La cianometina cristallizza nel sistema monoclino e si presenta in piramidi con base rombica : è molto solubile nell'acqua; poco nell'alcool e l'etere; si fonde a 180-181° e si sublina senza scomposizione; si può fondere con la potassa senza che si scomponga.

Il cloridrato seccato a 100° ha la formola  $C_6H_9AzHCl$  e si sublima a 200-250° senza fondersi; il cloroplatinato è solubile nell'acqua e cristallizza in belli aghi di color giallo d'oro. Il bromidrato, l'iodidrato, il nitrato, il solfato e l'ossalavo sono tutti sali solubili nell'acqua e ben cristallizzati i quali si scompongono pel riscaldamento.

In questa nuova memoria l'autore descrive alcuni derivati della chanometina.

1. Clorocianometina. Si forma per l'azione del cloro sopra una soluzione acquosa di cianometina; cristallizza dall'acqua in aghi della composizione  $C_0H_8CIAz_3+3H_9O_5$  questi cristalli perdono l'acqua all'aria o a 100° e si fondono a 165°. La clorociano metina trattata con l'amalgama di sodio perde il suo cloro : il suo cloridrato ed il suo solfato cristallizzano bene; il cloroplatinato cristallizza dall'acqua bollente in piramidi rosso di aurora, poco solubili nell'alcool etereo.

2. Bromocianometina : questo composto si ottiene per l'azione del bromo sulla soluzione acquosa della cianometina; è molto simile al precedente e come esso cristallizza con  $3H_2O$ ; si fonde a  $441-142^\circ$ .

3. Superiodati. Aggiungendo ad una soluzione acquosa di cianometina della tintura d'iodio si precipitano dei cristalliui rosso bruno poco stabili di biioduro di cianometina  $C_{gH_{g}Az_{3}I_{2}}$ . Operando in modo simile coll'iodidrato di cianometina si ottengono cristalli violetti di iodidrato di biiodocianometina  $C_{gH_{g}Az_{3}.H_{3}}$ ; trattando questo corpo

(1) I composti del clorale coll'alcoole metilico ed amilico furono già ottenuti prima da Martius e Mendelssohn-Bertholdy. V. Ber. d. deutsch. chem. Gesells. 1870, p. 443. sciolto nell'acqua alcoolizzata con la tintura d'iodio si ottiene  $C_6H_9Az_3H_5$ . La costituizione atomica di questi composti può spiegarsi ammettendo la trivalenza dell'atomo dell'iodio.

56. V. WARTHA—Osservazioni sul supposto idrato di solfuro di carbonio di Ballo, p 180. L'antore fa osservare che se Ballo (Vedi p. 101 di questo giornale) trovò dell'acqua nel solfuro di carbonio solido che si ottiene per lo svaporamento rapido del CS2, anche lo stesso ha luogo coll'anidride carbonica solida, e perciò crede che non vi sia più ragione di ammettere un idrato di solfuro di carbonio, di quanto ve ne è per ammettere un idrato di CO2 ecc. ecc.

57. IULIUS THOMSEN - Sulla legge di Avogadro, p. 183.

L'autore riassume la sua contesa con Naumann a proposito di questa legge, e trova di nuovo, che gli argomenti addotti non bastano per una dimostrazione rigorosa; per cui egli non può considerarla che come ipotesi più o meno probabile.

Rispondendo agli appunti, fattigli da L. Meyer, egli non vuol insistere sulla sua ipotesi riguardo ai fencmeni di diffusione, che egli portò come esempio, volendo, si potrebbero spiegare senza ricorrere alla legge di Avogadro. Quell'ipotesi è poco probabile, ma non impossibile, il che basta a dimostrare che dai fenomeni di diffusione non si può dedurre rigorosamente la legge di Avogadro.

58. A. CLAUS — Studii sugli acidi solfoazotici (solfossiazoacidi), p. 186.

Alla riunione dei naturalisti fattasi nel 1869 in Innsbruck (Berichte ecc. di Berlino, II, p. 607) l'autore aveva esposto i risultati delle prime sue ricerche (in parte fatte insieme al signor S. Koch) sui corpi solfoazotati ed aveva descritto i tre sali seguenti :

Tetrasolfammoniato potassicoK4HAzS4O12+3H2OTrisolfoammoniato potassicoK3H2AzS3O2+2H2ODisolfammoniato potassicoK2H3AzS2O6.

Il primo di questi sali si produce allo stato puro mischiando una soluzione di nitrito potassico con un eccesso di una soluzione di solfito neutro, per la seguente equazione :

 $4K_2SO_3 + KAzO_2 + 3H_2O = 5KHO + K_4HAzS_4O_{12};$ 

per l'azione dell'acqua si trasforma nel sale trisolfammonico :

 $K_4HAzS_4O_{12}+H_2O=KHSO_4+K_3H_2AzS_3O_9$ ,

dal quale per l'ebollizione. coll'acqua si ottiene il disolfammoniato :

 $K_{3}H_{2}S_{3}O_{9}+H_{2}O=KHSO_{4}+K_{2}H_{3}AzS_{2}O_{6}.$ 

A questa classe di composti solfoazotici l'autore diede il nome di acidi solfoammonici, e ammettendovi l'azoto pentavalente ne rappresentò la costituzione con le seguenti formule :

 $AzH(SO_3K)_4$ ;  $AzH_2(SO_3K)_3$ ;  $AzH_3(SO_3K)_2$ .

Nella presente memoria Claus esamina un'altra classe di acidi solfoazotici, a cui dà il nome di solfoossiazoacidi, perchè in essi l'azoto è ancora in parte direttamente congiunto con l'ossigeno. Descrive i seguenti quattro sali (1):

Disolfoidrossiazotato potassico	(AzOH).2(SO <sub>3</sub> K)+2H <sub>2</sub> O
Solfoazotinato potassico	$(AzH.AzO_2K).4(SO_3K) = K_5Az_2HS_4O_{14}$
Ossisolfoazotinato potassico	$(Az_2O_2).4(SO_3K) = K_4Az_2S_4O_{14}$
Trisolfoossiazotalo potassico	$(AzO).3(SO_{3}K) + H_{2}O = K_{3}AzS_{3}O_{10} + H_{2}O.$

(1) Trascuriamo di dar qui quel poco che dice l'autore sulla preparazione di questi quattro composti, perchè una memoria più estesa sarà pubblicata nel fascicolo di marzo degli Annalen der Chemie und Pharmacie. 59. A FLEISCHER — Sulle modificazioni isomeriche del solfocianato potassico, p. 190. Nella preparazione dell'ossisolfuro di carbonio si forma come è noto acido persolfocianico; trattando questo colla potassa alcoolica si ottiene un isomero del solfocianato potassico che l'autore chiama isosolfocianato potassico. È un corpo solubilissimo nell'acqua; è quasi insolubile nell'alcool concentrato; si scioglie nell'alcool debole, e può in determinate condizioni ottenersi dalla soluzione alcoolica cristallizzato in piccoli aghi: abbandonando la sua soluzione acquosa per molto tempo in presenza dell'acido solforico si ottengono cristalli durissimi contenti acqua.

La soluzione neutra del nuovo sale con alcune goccie di percloruro di [ferro dà un coloramento bruno, che sparisce con un eccesso del reattivo o per l'agitazione; da questo liquido si depone dopo lungo tempo un corpo polveroso giallo. Se la soluzione è acida non si ottiene nè precipitato, nè colorazione.

Ecco le principali reazioni dell'isosolfocianato potassico in confronto a quelle del solfocianato ordinario:

Nitrato di argento	Solfocianato: Precip. bianço solubile	<i>Isolfocianato:</i> Precip. giallo insolubile
Millato ul algento	in AzH3	in AzH3
Acetato basico di piombo	Precip. bianco voluminoso	Precip. giallo
Solfato ramico	Precip. polveroso nero	Precip verde giallognolo
Solfato di cobalto	Colorazione rosea	Precip. verde bruno
Solfato di nickel	<ul> <li>verdastra</li> </ul>	<ul> <li>rossiccio</li> </ul>
Solfato di cadmio	Non dà reazione	Precip. bianco
Cloruro mercurico	idem	<ul> <li>bianco voluminoso</li> </ul>
Nitrato mercurioso	Precip. grigio	Precip. nero

Scaldando al bagno maria la soluzione acquosa o debolmente alcoolica dell'isosolfocianato, essa si trasforma in parte nel solfocianato ordinario; per la fusione la trasformazione è completa.

60. C. LIEBERMANN E C. CHOJNACKI — Sull'azione dell' acido solforico sopra l'acido oppianico, p. 194.

Da lungo tempo Anderson aveva osservato che per l'azione dell'acido solforico sul'acido oppianico si produce una sostanza colorante molto simile a quella della robbia.

Gli autori per preparare questa sostanza colorante scaldano l'acido oppianico, con 30 volte in peso di acido solforico concentrato, a 180º nel bagno di sabbia: versando il prodotto nell'acqua la sostanza colorante si separa sotto forma di flocchi neri; sciogliendola replicate volte nella soda, filtrando e riprecipitandola con un acido si presenta di colore giallo bruno; sciogliendola poi nell'etere si ottiene in croste giallorosse.

Questa sostanza distillata sulla limatura di zinco da un sublimato bianco che ha tutti i caratteri dell'antracene.

La sostanza colorante però si differisce dall'alizarina e dalla purpurina; la sua analisi conduce approssimativamente alla formola  $C_{14}H_8O_6$ .

Gli autori hanno anche trovato che l'acido oppianico distillato sulla calce dà un olio che ha l'odore dell'etere metilico della pirocatechina, e scaldato a 200° in tubi chiusi con acido cloridrico diluito fornisce più acidi ben cristallizzati, mentre si sviluppa CO<sub>2</sub>.

61. R. A. MEES. - Sulla legge di Avogadro, p. 196.

L'autore dimostra con un ragionamento matematico che l'ipotesi di Thomsen sulla diffusione, d'altronde ritirata, non è ammissibile, perchè si arriva alla conclusione che in un miscuglio di due gas la temperatura deve poco a poco variare. Egli ritiene quindi come dimostrata la legge di Avogadro. L'autore richiama l'attenzione sulla dimostrazione data da Maxwell (4), che egli ritiene e riterrà come rigorosa, fintanto che non se ne sia dimostrata l'inesattezza.

62. F. HURTER – Sul calore che si rende libero per l'azione dell'ossigeno sull'acido cloridrico, p. 199.

Deacon aveva detto che l'azione dell'ossigeno sopra l'acido cloridrico ad alta temperatura ed in presenza di certi sali era una sorgente di calore, e che per la scomposizione di una mol. di HCl si sviluppavano 10679 calorie.

Iulius Thomsen aveva osservato che non si poteva produrre tanto calore perchè alla temperatura della reazione l'acqua formata era allo stato di gas.

Però questa osservazione non ha valore perchè nei risultati di Deacon ciò è preso in considerazione.

63. A W. HOFMANN - Esperienze di corso, p. 200.

Preparazione dell'idrogeno fosforato puro. Nelle migliori condizioni possibili il gas che si sviluppa per l'azione del fosforo sulla potassa acquosa contiene al massimo dal 30 al 35 p. cento di idrogeno fosforato; impiegando potassa in soluzione alcoolica può contenerne sino al 43 per cento. L'idrogeno fosforato che si prepara col fosfuro di calcio contiene se mpre più o meno dell'idrogeno secondo la natura del fosfuro di calcio.

Il miglior processo sin ora conoscinto per avere l'idrogeno fosforato puro era quello di scomporre col calore l'acido fosforoso cristallizzato : però anche in questo caso si ottiene mischiato con idrogeno (6,3 per cento almeno).

Hofman ottiene una corrente regolare d'idrogeno fosforato completamente puro scomponendo con la potassa il *ioduro di fosfonio*: se ne ottiene dal 95 al 96 della quantità teoretica.

Scomposizione dell'idrogeno fosforato colla scintilla d'induzione. La scomposizione avviene colla massima facilità; in 5 o 6 minuti 20 c. c. d'idrogeno fosforato sono completamente scomposti e forniscono 30 c. c. d'idrogeno puro: il fosforo si combina in parte col platino, e perciò giova sostituire il carbone a questo metallo.

64. A. W. HOFMANN — Diretta sostituzione dei radicali alcoolici all'idrogeno del-Pidrogeno fosforato, p. 203.

Scaldando in tubi chiusi a 160-180° ioduro di fosfonio, ioduro di etile ed acqua si ottengono delle fosfobasi, principalmente della trietiifosfina, ma in piccola quantità.

La reazione si compie meglio riscaldando direttamente per alcune ore a 180° dell'ioduro di fosfonio con alcool; il contenuto del tubo pel raffreddamento cristallizza ed è completamente solubile nell'acqua. La sostanza cristallina così ottenuta è un miscuglio di quantità a presso a poco eguali di iodidrato di trietilfosfina e di ioduro di tetraetilfosfonio.

Coll'alcool metilico la reazione è completamente simile.

65. C. SCHULTZ-SELLACK  $\stackrel{\cdot}{\rightarrow}$  Sulla sensibilità alla luce dei sali aloidi dell'argento e della relazione dell'assorbimento ottico e chimico della luce, p. 210.

• E noto che tutti i raggi luminosi che agiscono chimicamente sopra una sostanza vengono assorbiti, quindi può misurarsi l'assorbimento chimico della luce, nei sali aloidi dell'argento, per mezzo dell'azione ch'essa esercita nel processo della fotografia; l'assorbimento' ottico può invece studiarsi preparando delle lamine di questi composti, i quali come l'autore aveva mostrato, possono ottenersi per la fusione, in masse vetrose chiare, che vengono molto lentamente alterate dalla luce.

L'autore ha trovato, operando nel modo sopracennato, che tutte le tinte che sono sensibilmente assorbite dai sali aloidi dell'argento, nello spessore di alcuni millimetri, producono un'alterazione chimica, e che l'assorbimento della luce in queste sostanze va sempre congiunto con l'azione chimica.

(1) Phil. Magazine IV Serie, vol. 35, p. 185.

190

Il cloruro, bromuro e ioduro di argento sono sensibili all'ultravioletto dello spettro solare. Pei colori visibili dello spettro:

Il collodio al cloruro di argento è sensibile dal violetto più esterno sino alla metà circa fra le linee di Fraunhofer H e G; il collodio al ioduro sino alla linea G, quello al bromuro sin presso la linea F. Il miscuglio del collodio al ioduro e al bromuro, o al ioduro e cloruro è sensibile sino alla linea E; questa grande sensibilità de' miscugli era già stata applicata nella fotografia pratica.

L'autore ha trovato che l'assorbimento ottico della luce per queste sostanze è esattamente compreso fra gli stessi limiti dell'azione chimica; ha trovato pure che dello stesso modo che non hanno azione fotografica, i raggi calorifici ultrarossi non vengono nemmeno assorbiti dai sali aloidi dell'argento.

66. Brevetti per la Gran Brettagna e l'Irlanda.

67. OSCAR JACOBSEN — Sopra i prodotti di sostituzione clorurati dell'etere, p. 213. Il primo prodotto dell'azione del cloro sull'etere è l'etere monoclorurato

### CH3.CHCl.O.C2H5,

identico al composto ottenuto da Wurtz e Frapolli per l'azione di HCl sopra un miscuglio di aldeide ed alcool; esso bolle a 97-98°; dà acetale con l'alcoolato sodico; con  $H_2SO_4$  fornisce acido etilsolforico, acido cloridrico ed aldeide; per l'azione dell'acqua dà HCl ed un liquido che bolle verso 50° della composizione

# CH3.CH<0C2H5,

oltre a dei prodotti di condensazione, di cui uno bollente fra 80 e 84° sembra che sia

### CH3.CH.OC2H5 | CH3.CH.OC2H5.

L' etere biclorurato con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> si scompone in acido etilsolforico, HCl e monocloroaldeide: il composto che si ottiene da esso con l'alcoolato sodico non è altro che acetale monoclorurato, come già Lleben aveva sospettato (Berichte ecc. di Berlino, III, p. 914); quindi la costituzione dell'etere biclorurato è espressa da CH<sub>2</sub>Cl.CHCl.O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (vedi Abeljaz, p. 98 di questo giornale) : trattato con l'acqua dà l'alcoolato di aldeide monoclorurata CH<sub>2</sub>Cl.CH $\stackrel{OC_2H_5}{OH}$  che bolle a 95-96°, e dei prodotti di condensazione.

L'etere triclorurato non è stato isolato.

L'etere tetraclorurato è stato descritto da Malaguti.

Il prodotto finale dell'azione del cloro sull'etere a 90° è l'etere pentaclorurato, liquido del peso specifico di 4,645, e che sembra contenere un etile intatto.

68. H. KAEMMERER - Sull'uso del bromo invece del cloro nelle analisi, p. 218.

L'acqua bromata può sostituirsi all'acqua di cloro per la precipitazione del manganese, per riconoscere il nickel insieme al cobalto ecc.; ha un'azione più energica ed ha il vantaggio di non scomporsi facilmente.

69. H. KAEMMERER - Sopra derivati organici dell'acido solforico, p. 219.

Per l'azione del solfato di argento sull'idoformio si ottiene acido trisolfometinico; però il sale di bario ottenuto in due diverse preparazioni aveva forma diversa.

Scaldando l'acido monocloroacetico con solfato di argento sembra che si ottenga un acido, il cui sale di bario si scompone facilmente producendo carbonato.

L'acido manoclorobenzoico non reagisce nemmeno in tubi chiusi con il solfato di argento; l'ioduro di etile al contrario vi agisce molto facilmente.

70. AD. CLAUS — Studii sugli acidi solfoazotici, p. 221.

La soluzione del disolfoidroossiozotato potassico (vedi p. 187) bollita o trattata con gli acidi diluiti dà un nuovo composto il solfoidrossilamminato potassico ( $NO_2H_2$ ).( $SO_3K$ ) per la equazione seguente :

$$(NOH).2(SO_3K)+H_2O=KHSO_4+(NO_2H_2).(SO_3K):$$

la separazione di questo sale dal solfato acido potassico non può farsi per semplice cristallizzazione, ma bisogna passare per il sale di bario.

A questo nuovo acido l'autore attribuisce la costituzione espressa dalla formola

considerandolo come un termine di una terza serie di acidi solloazotici, a cui dà il nome di acidi solfammici.

71. H. SALKOWSKI — Sull'acido crisanisico, p. 222.

Secondo le ricerche dell'autore l'acido crisanisico  $C_7H_5Az_3O_6$  deve considerarsi come l'acido amidobinitrobenzoico :  $C_6H_2(H_2Az)(AzO_2)_2COOH$ .

1. Perchè ridotto con zinco e HCl dà un amidoderivato della formola C7H9Az3O2

2. Perchè l'acido cloridrico a  $200^{\circ}$  lo trasforma in un acido monobasico C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, cioè in acido triclorobenzoico identico a quello ottenuto da Iannasch ossidando il triclorotoluene (Ann. Chem. Pharm. CXLII, 301) e da Beilstein ossidando il tricloruro di triclorotoluene (Ann. Chem. Pharm. CLII, 934).

3. Perchè si trasforma per l'azione dell'acido nitroso sulla sua soluzione acquosa bollente in acido dinitroossibenzoico  $C_7H_4N_2O_7$ : quest'acido è diverso dal dinitrosalicilico e del dinitroparaossibenzoico; cristallizza in tavole rombiche giallastre, fusibili a 235°, e dà un etere etilico che cristallizza in aghi sottili che ingialliscono all'aria, e si fondono a 84°.

72. R. BOETTGER E TH. PETERSEN — Sopra alcuni composti azolati dell'antrachinone, p. 226.

L'antrachinone non dà prodotti di sostituzione con l'acido nitrico; però come è noto, può nitrarsi facilmente per l'azione di un miscuglio di acido nitrico ed acido solforico inglese; il prodotto della reazione trattato con acqua lascia deporre il dinitroantrachinone in flocchi gialli.

Questo dinitroantrachinone ridotto con un mezzo qualunque fornisce il diamidoantrochinone; questa sostanza si scioglie nell'alcool, nell'etere ecc. colorandoli in giacinto; a 236° si fonde e può anche sublimarsi in aghi rosso granato; anche cristallizza in aghi dalla sua soluzione alcoolica o eterea : fusa con la potassa dà alizarina (vedi appresso la nota di Liebermann).

Il diamidoantrachinone, sciolto nell'etere o nell'etere acetico, e sottoposto all'azione di una corrente di acido nitroso dà un composto azotato  $C_{14}H_8Az_4O_4$  insolubile nell'etere, ma solubile nell'alcool e nell'acqua con un bel colore violetto : la sua soluzione acquosa o alcoolica bollita sviluppa azoto e rigenera il composto diamidico insleme ad un prodotto di decomposizione bruno.

Il dinitroantrachinone scaldato con acido solforico concentrato dà una sostanza colorante violetta, che può ottenersi cristallizzata, e può anche pel riscaldamento sublimarsi parzialmente; è poco solubile nell'acqua; è solubile nell'alcool, nell'etere, nel cloroformio e nell'acetato di etile. La sua analisi conduce alla formola  $C_{14}H_8Az_2O_4$ .

73. C. LIBBEMANN — Osservazioni alla memoria di Böttger e Petersen : • sopra alcuni composti azotati dell'antrachinone, • p. 230.

. L'autore si era occupato insieme a Gräbe dello studio del binitroantrachinone, e si erano riservati la continuazione.

Il binitroantrachinone ridotto con zinco e HCl dà diamidoantrachinone; questo fuso con potassa dà una sostanza colorante che l'autore non crede alizarina, e che si forma pure fondendo con potassa il prodotto dell'azione dell'acido nitroso sul diamidochinone-

La materia colorante che si ottiene per l'azione dell'acido solforico sul binitroantrachinone era già stata cennata dall'autore.

74. HUGO SCHIFF - Sulla natura e la costituzione dell'acido tannico, p. 231.

Non possiamo dare di questa memoria di un nostro socio una più chiara idea ed una più fedele esposizione che inserendone la traduzione con qualche aggiunta che lo stesso autore ci ha inviato.

La questione sulla natura dell'acido tannico è già stata trattata da molti chimici e poche sono le questioni sulle quali si trovassero delle notizie così differenti e apparentemente così contradittorie.

È un fatto che l'acido tannico rinchiude del glicoso e ch'esso non vi può trovarsi come semplice mescolanza; è pure un fatto che differenti chimici trovarono la quantità di glicoso assai differente e dei metodi appropriati di purificazione permettono di ridurre il glicoso ad una piccola quantità, senza che le reazioni dell'acido tannico ne fossero menomamente alterate. Mentre che gli uni considerano il tannino come un glicoside, gli altri si credono pienamente autorizzati a negargli tale costituzione e ci rimane pur sempre la questione da lungo tempo posta, e non ancora sciolta: Quale è la natura, e la costituzione dell'acido tannico?

La comunicazione seguente potrà forse fornire una contribuzione alla soluzione finale di tale controversia. Dell'acido gallico puro, ben cristallizzato e disseccato a 110° si mescola con ossicloruro di fosforo fino alla consistenza di una emulsione abbastanza liquida, e si scalda prima a bagno maria a 100°, e poi a bagno ad olio fino a 120°. Si osserva uno sviluppo abbondante di gas cloridrico, che diminuisce dopo alcune ore di riscaldamento a 120°. L'acido gallico si trova trasformato in una polvere gialla, dalla quale si può separare l'ossicioruro eccessivo, e l'acido fosforico formato in modo differente. Nelle prime mie esperienze trattava la massa con etere anidro, col quale lavava per decantazione più volte ripetuta, disseccava poi la massa, la sciolsi in poca acqua e abbondava tale soluzione a se stessa per un giorno. Spesse volte si forma un deposito cristallino di acido gallico non attaccato, fino al 40 p. C. nelle prime sperienze; più tardi sono riuscito a trasformare la quantità totale dell'acido gallico. La soluzione acquosa non filtra attraverso la carta, si decanta perció e si satura con cloruro di sodio in polvere. Il liquido si rappiglia in massa gelatinosa, la quale si contrae in agglomerazioni resinose dietro un'aggiunta ulteriore di sale. Si versa il liquido sovrastante, si lava due volte con soluzione satura di sale, si dissecca nel vuoto e si estrae finalmente coll'alcool assoluto, per separare il sale. La soluzione alcoolica si mescola con più volumi di etere, si filtra dalla piccola quantità di precipitato (acido gallico), si distilla l'etere, e si dissecca il residuo amorfo nel vuoto.

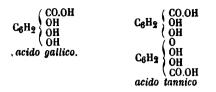
Risulta una sostanza vetrosa più o meno colorata, la quale però in piccola quantità può ottenersi quasi incolora. Questa sostanza mostra tutte le reazioni caratteristiche dell'acido tannico, la sua solubilità nell'acqua, alcool etere, acidi diluti, e nelle soluzioni saline, le proprietà fisiche, sapore ecc., così che non esito a considerarla come identica coll'acido tannico. Tale sostanza rappresenta il primo acido tannico intieramente libero di glicoso; essa si trasforma completamente in acido gallico nell'ebollizione coll'acido tannico. La medesima porzione di acido gallico fu tre volte trasformata in acido tannico. Indicherò più tardi i metodi che in altre sperienze mi servivano per la separazione dell'acido gallico.

Le analisi fino ad ora fatte mi diedero:

Secondo questi sperimenti la questione sulla natura dell'acido tannico trova la risposta:

L'acido tannico é un'anidride alcoolica dell'acido gallico, con molta probabilità, esso costituisce l'acido digallico.

La correlazione tra questi acidi si pronunzia nelle formule :



Siccome l'acido gallico può ottenersi coll'introduzione di ossigeno nell'acido salicilico, siccome quest'ultimo acido può essere preparato mediante fa benzina, e questa può ottenersi mediante l'acetilene, allora è chiaro che la sintesi dell'acido tannico potrebbe farsi partendosi dagli elementi medesimi.

Il composto tannico che si trova nella noce di galla è possibilmente un glicoside facilmente decomponibile di un acido poligallico, forse della composizione ammessa dallo Strecker. L'acido tannico meno purificato sarebbe allora il più puro; farò vedere come lo sdoppiamento in glicoso, acido gallico ed ellagico può essere spiegato fino ad un certo punto colla formola di Strecker. L'acido digallico non dà acido ellagico nella sua trasformazione in acido gallico, come anche sino ad ora non sono riuscito a trovare l'acido ellagico tra i prodotti dell'azione dell'ossicloruro di fosforo sull'acido gallico. L'acido tannico puro trattato coll'ossicloruro a 430-440° mi diede una piccola quantità di un composto, che pare essere acido ellagico. Sembra che quest'acido rappresenti una prima anidride alcoolica dell'acione del percloruro di fosforo sull'acido gallico.

Terminando questa breve comunicazione, non devo dimenticare di richiamare la attenzione dei chimici ad un lavoro di I. Löwe, il quale mediante decomposizione del gallato d'argento ottenne una sostanza che mostrava molti caratteri dell'acido tannico. Lo stesso autore prepara l'acido ellagico trattando l'acido gallico con l'acido arsenico. Tali resultati non potevano insegnare nulla riguardo la costituzione dell'acido tannico, siccome Loewe considera tale decomposizione come risultato da una ossidazione. Cercherò più tardi a dare una spiegazione delle reazioni qui citate.

Siamo autorizzati ad ammettere che le molte e svariate condensazioni dell'acido gallico e le anidridi acide e alcooliche corrispondendenti a queste condensazioni ci daranno degli schiarimenti importanti sulla costituzione relativa e sulla mutua correlazione di molte sostanze tanniche.

75. MOHR-La legge di Dulong e Petit nei gas, p. 234.

Fa una esposizione elementare della costituzione dei corpi gassosi secondo la teoria dinamica, di cui pare sia giunto a lui l'eco dalla vicina cattedra di Clausius; però nella sua mente non è ancora penetrata la distinzione tra *atomi* e molecole, dicasi pure tra *atomi fisici* ed *atomi chimici*. Dal fatto dell'eguaglianza dei calorici specifici di volumi eguali di alcuni corpi semplici gas permanenti (ossigeno, azoto ed idrogeno) nei quali i pesi specifici sono proporzionali ai pesi atomici, trae la conclusione che i corpi semplici anche nello stato gassoso sieguono la legge di Dulong e Petit, come fanno nello stato solido; cioè che nell'uno e l'altro stato gli atomi di peso diverso richiedono la stessa quantità di calore per riscaldarsi di egual numero di gradi, s' intende già comparando corpi solidi a solidi e gassosi a gassosi—Da ciò tira l'altra conclusione che quando più corpi semplici nello stesso stato fisico sono ad egual temperatura gli atomi hanno egual forza viva e perciò la velocità del movimento atomico, progressivo nei gas ed oscillatorio nei solidi, è in ragione inversa delle radici quadrate dei pesi atomici.

76. NOHR-Sulla grandezza assoluta del modo chimico (affinità), p. 237.

L'autore continua le sue escursioni sul campo della termodinamica ed esamina l'affinità. Egli trova che un movimento vibratorio può avere, quando è rapido, una grande forza viva. Il calore può essere espresso in moto meccanico, essendo una caloria equivalente a 424 chilogrammi alzati all'altezza di un metro. L'affinità è un moto vibratorio, che può essere espresso in calore, e quindi in moto meccanico.

Un grammo d'idrogeno combinandosi a otto grammi d'ossigeno, sprigiona 34462 unità di calore, ossia, per mantenere la stessa unità, 34,462 calorie, le quali equivalgono a 44642 chilogrammetri; vale a dire a una forza capace di sollevare un chilogrammo a circa tre volte l'altezza del Monte Bianco. Secondo l'autore l'ossigeno ha allora già speso la più gran parte del suo moto chimico, ed esso può ciononostante ancora fornire nuovo calore, p. e. formando ossido di zinco. Sciogliendo cioè zinco nell'acido solforico allungato, si sprigionano altre 19800 unità di calore, le quali non vengono poi tutte dall'ossigeno, ma anche dallo zinco, il quale passò dallo stato di metallo fusibile allo stato di ossido infusibile, e dall'acido solforico che si è solidificato in solfato di zinco.

Questo modo di vedere dell'autore solleva gravi obbiezioni, che non sarebbe qui il luogo di sviluppare. Egli però dà ancora un'esempio del fosforo comune e amorfo e conclude che il moto chimico deve essere molto più rapido del moto termico e differisce da questo in ciò, che non agisce sul termometro e non si trasporta da un corpo all'altro.

77. MOHR-Sulla natura metallica dell'idrogeno, p. 239.

L'autore si appoggia sulla osservazione interessante di Graham, in cui l'idrogeno formato per elettrolisi era assorbito dal palladio. Egli ammette da ciò che l'idrogeno è di natura metallica e che forma in tal caso una combinazione col palladio. Che l'idrogeno allo stato libero non si combini collo zolfo, col selenio, col tellurio ecc., si spiega considerando che quando le loro combinazioni sono fortemente riscaldate, esse si decompongono e l'idrogeno ridiventa libero. Se dunque il calore, sotto forma di moto termico, decompone una combinazione di idrogeno, lo stesso moto termico già esistente nel gas deve impedire la combinazione. Lo stato nascente sarebbe compreso dall'intervallo di tempo che occorre all'idrogeno per assumere natura gassosa.

Da ciò ne segue, che quando per elettrolisi formasi la combinazione di palladio e idrogeno, la corrente per ugual quantità di ossigeno sviluppatosi deve essere più forte che quando l'idrogeno si sviluppa liberamente ad un'elettrode di platino. L'autore indica un'esperienza, colla quale si potrebbe senz' altro costatare questo fatto, adoperando prima una coppia di zinco amalgamato e palladio nell'acido solforico e poi una di zinco amalgamato e platino, e misurando in ambedue i casi il calore sviluppato e il peso dello zinco disciolto.

Dobbiamo osservare, che la definizione data dall'autore dello stato nascente non è indispensabile per spiegare il risultato probabile di questa esperienza. D'altronde richiamiamo l'attenzione dei lettori sulla nota di Favre riguardo allo stato nascente, ove si dimostra che lo stato nascente dell'idrogeno è rappresentato da 6,000 unità di calore di più dell'idrogeno ordinario.

78. A. W. HOFMANN-Esperienze di corso, p. 243.

L'autore ha costruito un eudiometro, il quale consiste in un tubo eudiometrico ordinario, a cui sono lateralmente saldati l'uno in faccia all'altro due pezzi di tubo più sottile, guarniti alla loro estremità di un pezzo metallico che serve per potervi attaccare a piacere sia due fili di platino, come si usa ordinariamente, sia due reofori di carbone.

Questo eudiometro coi reofori di carbone oltre a potere servire bene alla scomposizione dell'idrogeno fosforato, può usarsi in un corso per mostrare che l'anidride carbonica nella sua trasformazione in ossido si raddoppia di volume; infatti a questo scopo basta introdurre un poco di  $CO_2$  dentro l'eudiometro e fare scoccare delle scintille fra i reofori fatti con carbone molto leggiero: in 5 o 6 minuti è completata la trasformazione di 20c.c. di  $CO_2$  in 40c.c. di CO.

Lo stesso eudiometro, introducendovi dell'ossigeno, può anche servire a mostrare che questo gas non varia di volume trasformandosi in  $CO_2$ .

Facendo scoccare le scintille fra reofori di carbone nel vapore di  $CS_2 a 100^\circ$  non ha luogo la menoma variazione di volume; ciò indica che neanco in queste condizioni si forma un solfuro corrispondente al CO.

79. A. W. HOFMANN-Sopra gli eteri isodicianici, composti che stanno in mezzo fra gli eteri cianici ed i cianurici, p. 246.

L'autore ha sottoposto ad un studio più attento quel polimero del cianato fenilico che aveva ottenuto per l'azione della trietilfosfina sul cianato. (Vedi questo glornale, p. 109). Non potè determinarne la densità gassosa perchè il nuovo composto non è volatile senza scomposizione, onde cercò di trovarne la costituzione per altra via.

L'isodicianato fenico fusibile a 175° purificato per cristallizzazione dall'etere, quando è trattato con alcool si scioglie solamente in parte, anche facendo bollire; l'alcool separato a caldo dalla parte indisciolta depone pel raffreddamento dei cristalli sottili, fusibili a 98°, della formola  $C_{16}H_{16}Az_2O_3$  che possono considerarsi come costituiti da 2 mol. di cianato fenilico più 1 mol. di alcool: è noto che il cianato ordinario si somma ad una molecola di alcool producendo uretana. Il novo composto è paragonabile all'allofanato etilico.

Sciogliendo il dicianato fenico nell'alcool metilico ed amilico si ottengono il difenilallofanato metilico fusibile a \$31°, cioè ad una temperatura più alta del corrispondente derivato etilico, ed il difenilallofanato amilico fusibile a 58°.

Il dicianato si combina anche ai mercaptani; l'esperienza fu fatta nella serie amilica scaldando in tutti chiusi a 160°; il composto che si ottiene cristallizza in lunghi aghi flessibili e si fonde a 70°.

Il fenol agisce anche sul dicianato a 450°; la reazione va però in un'altro senso; si produce una sostanza che cristallizza in belli aghi poco solubili nell'acqua, solubili nell'alcool e fusibili a 122°; l'analisi mostrò che tale sostanza è fenilcarbammato fenilico (CO)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)  $\frac{HAz}{C_6H_5}$  ), il quale si forma da una molecola di dicianato (2 mol. di cianato) e 2 mol. di fenol, che per la loro mutua azione formano due molecole di fenilcarbammato; se s'impiega un eccesso del dicianato allora reagisce solo una parte di esso e l'altra si trasforma în cianato ordinario.

L'autore da più anni aveva ottenuto lo stesso fenilcarbammato direttamente col cianato ed il fenol.

Per l'azione dell'ammoniaca alcoolica sul dicianato si ottiene il difenilbiuret per la seguente reazione:

# $C_{14}H_{10}N_{2}O_{2}+AzH_{3}=C_{2}(C_{6}H_{5})_{2}H_{3}Az_{3}O_{2}.$

Facendo digerire per molto tempo al bagno maria il dicianato con l'anilina, si ottiene una sostanza che cristallizza dall'alcool in prismi fusibili a 447°, che è il trifenilbiuret  $C_2(C_6H_5)_{3H_2Az_3O_2}$ ; se però si scalda per molto tempo con un eccesso di anilina allora il trifenilbiuret fissando due molecole di anilina dà due molecole di difenilurea  $C(C_6H_5)_{2H_2Az_3O}$ .

80. A. DE AGUIAR E AL. G. BAYER-Studj sulla naftazarina, p. 251.

Nel 1861 Roussin riscaldando binitronaftalina con zinco ed acido solforico a 200° ottenne una sostanza colorante a cui E. Kopp diede poi il nome di naftazarina. Liebermann (Berichte III, p. 905) stabilì la formola  $C_{10}H_6O_4$  per questa sostanza e la considerò come biossinaftochinone:

però avendo operato nella sua preparazione con il miscuglio delle due binitronaftaline isomere non potè decidere quali fra queste forniva la naftazarina.

Gli autori si proposero di sciogliere tale quistione e trovarono che la modificazione  $\alpha$  della binitronaftalina (fusibile a 214°) fornisce la naftazarina, insieme ad un'altra sostanza che sembra un prodotto intermedio tra la naftazarina e la binitronaftalina.

Cli autori osservarono che la binitronaftalina trattata con l'acido solforico fornisce la naftazarina, senza bisegno dell'intervento dello zinco.

Colla  $\beta$  binitronaftalina si ottiene pure una sostanza colorante.

81. A. BANNOW-Sopra i cianati potassici isomeri, p. 253.

La pubblicazione della memoria sulla formazione dell'acido isosolfocianico per mezzo dell'acido persolfocianico e la potassa, ha spinto l'autore a pubblicare una esperienza, sebbene incompleta, ch'egli in modo analogo aveva fatto con paracianogeno. Da due anni egli aveva ottenuto per l'azione della potassa sul paracianogeno un sale cristallizzato in belli aghi lunghi, a cui l'analisi assegnò la formola KCAZO, e ch'egli nonostante la eguale composizione e la grande coincidenza con quasi tutte le proprietà, considerava come diverso dal cianato potassico ordinario; specialmente perchè la sua cristallizzazione si mostrò costantemente così diversa da quella del cianato ordinario, da potere usarsi questa proprietà per separarlo da un miscuglio con quest'ultimo. Un tale miscuglio si ottiene, fra gli altri casi, fondendo il paracianogeno con cianuro potassico in contatto dell'aria.

Il nuovo sale sembra prodursi nei processi che a bassa temperatura possano fornire cianato potassico; si ottiene anche, mischiato a cloruro potassico, farendo passare una corrente di cloruro di cianogeno per una soluzione acquosa concentrata d'idrato potassico. Fin ora l'autore ha trovato una sola reazione che lo distingua dal cianato ordinario; si tratti per lungo tempo con alcali la soluzione del sale, e si aggiunga dopo la neutralizzazione nitrato di argento; allora si ha un precipitato bianco della for-

mola  $C_2Az_3Ag$ , che l'autore considera come il composto argentico della sostanza  $C_{Az}AzH$ .

L'autore cenna pure che Melms, nello stesso laboratorio, scaldando ioduro di cianogeno con cianato potassico, osservò che l'ioduro di cianogeno rimaneva inalterato, mentre il cianato potassico veniva completamente trasformato nel nuovo sale.

82. A. PINNER - Formazione' dell'acetocloral dall'aldeide, p. 256.

L'A. insieme a Krämer per l'azione del cloro sull'aldeide aveva ottenuto l'aldeide crotonica triclorurata ossia cloral crotonico  $C_4H_3Cl_3O_5$  questa reazione era facile ad interpretarsi essendo conosciuto che l'aldeide per l'azione di HCl subisce una condensazione e produce aldeide crotonica. L'autore in questa memoria mostra che se nell'azione del cloro sull'aldeide, s'impedisce l'azione condensante dell'acido cloridrico (operando con aldeide mischiata ad acqua e pezzi di marmo) allora si forma idrato di acetoclorale, che fu principalmente caratterizzato facendo l'analisi e determinando il punto di ebollizione (63°) e la dentità di vapore (59,75) del cloroformio che esso for nisce per l'azione della potassa; in simili condizioni il clorale crotonico dà biclorallilene  $C_3H_4Cl_2$ ; il quale bolle a 78° ed ha una dentità gassosa di 54, 5 (H==1).

83. A. PINNER - Sopra un composto di aldeide e solfoaldeide; p. 257.

Facendo passare H<sub>2</sub>S nell'aldeide acquosa si ottiene un olio che scomposto con gli acidi dà la solfoaldeide solida, della formola molecolare  $C_6H_{12}S_3$ ; quest'olio sottoposto all'analisi fornì a *Weidenbusch* numeri che conducono alla formola  $6(C_2H_4S)$ +H<sub>2</sub>S.

L'autore mostra che è invece un composto di aldeide e solfadeide  $C_2H_4O+C_2H_4S$ . Si solidifica  $a-8^\circ$  e fonde  $a-2^\circ$  e non è volatile senza scomposizione.

Non può ottenersi per la diretta combinazione dell'aldeide e della solfoaldeide solida.

84. E. ADOR B V. MEYRR – Trasformazione dell'acido bromobenzoico in isoftalico, p. 259.

Fondendo il monobromobenzoato potassico puro col doppio peso di formiato sodico; sciogliendo la massa con l'acqua, saturando con HCl ed agitando con etere, questo trasporta un acido che è acido isoftalico.

Gli autori hanno preparato l'etere metilico di quest'acido facendo agire l'ioduro di metile sul sale argentico, e ne hanno trovato il punto di fusione a 64-65°; lo trovarono identico a quello ottenuto recentemente da Băyer per mezzo dell'acido mellitico.

85. A. W. HOFMANN - Sul biuret e i suoi prodotti di trasformazione, p. 262.

Il Biuret fu scoperto nel 1847 da Magnus nel laboratorio di Wiedemann, e si prepara fondendo l'urea a 150-160°; è poco solubile nell'acqua e cristallizza in lunghi aghi.

Baeyer (Annalen der Chemie und Ph. CXXX,154) ottenne per l'azione dell'ammoniaca sulla tribromoacetilurea un corpo della composizione e delle proprietà del biuret, però che cristallizzava in modo diverso dal biuret, e quindi lo considerò come un isomero e lo chiamò *isobiuret;* secondo lo stesso osservatore il *biuret* si fonde a 177° e l'isobiuret a 183°.

Hoffman ottiene il biuret scaldando a 400° in tubi chiusi l'allofanato etilico con l'ammoniaca alcoolica:

# $C_2H_2Az_2O_2C_2H_6O + AzH_3 == C_2H_2Az_2O_3, H_3Az + C_2H_6O$

Il biuret così ottenuto cristallizza in belli aghi fusibili a 190°, ed è identico al biuret ottenuto per le altre vie; come il biuret dall'urea cristallizza con una mol. di acqua che perde a 110°: le differenze osservate dipendono da impurezze.

Azione dell'anilina sull'etere allofanico. Scaldando all'ebollizione per molto tempo un miscuglio di queste due sostanze si ottiene pel raffreddamento una massa cristallina, la quale si purifica trattandola con acido cloridrico diluito per eliminare l'eccesso di anilina, e cristallizzandola dell'alcool; è del biuret bifenilato, fusibile a 210°, che si forma per l'azione dell'anilina sul biuret monofenilato prodottisi per l'azione dell'anilina sull'etere allofanico:

 $\begin{array}{c} C_2H_2Az_2O_2, C_9H_6O + (C_6H_5)AzH_2 = C_2H_2Az_2O_2(C_6H_5)H_2Az + C_2H_6O\\ all c fanato etilico anilina biuret monofenilico al cool \end{array}$ 

Azione dell' etilammina sull' etere allofanico. Una soluzione acquosa di etilammina non agisce a 400° sull'etere allofanico; a 460° si forma uretana, anidride carbonica ed ammoniaca, prodotti probabilmente dell'azione dell'acqua e non dell'etilammina; infatti l'allofanato di etile scaldato con acqua a 460° fornisce gli stessi prodotti.

Azione dell'anilina sul biuret. Si forma, con sviluppo di AzH<sub>3</sub>, un biuret difenilico diverso da quello ottenuto per l'azione dell'anilina sull'etere allofanico; quest'ultimo si fonde a 210° mentre quello ottenuto direttamente dal biuret ( $\beta$  Difenilbiuret) si fonde a 465°.

L'autore spiega l'isomeria colle seguenti formole:

Biuret	C	H AzO,	С	H AzO	H <sub>3</sub> Az
α Difenilbiuret	С	H AzO,	С	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )AzO,	(C6H5)H2Az
🌫 Difenilbiuret	C ((	C6H5)AZO,	С	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )AzO	H3Az

Infine l'autore scaldando in un pallone dell'urea con alcool amilico osservò un o sviiuppo di AzH<sub>3</sub> mentre il prodotto si rapprese pel raffreddamento in una massa cristallina che era un miscuglio di *allofanato di amile*, fusibile a 162°, e già ottenuto da Schlieper (Ann. Chem. Pharm. LIX, 23) per l'azione dell'acido cianico sull'alcool

# 198

amilico, e di *amiluretana*, fusibile a 60°, e preparata da Medlok (Ann.Chem.Pharm.LXX1,404) trattando il clorocarbonato di amile con l'ammoniaca (4); quest'ultima sostanza si produce per l'azione dell'alcool amilico sull'allofanato, come l'autore si è accertato direttamente.

Scaldando per molto tempo in un apparecchio a riflusso l'urea con l'alcool etilico non si forma allofanato, ma si produce bensì dell'uretana.

86. R. CLAUSIUS – Osservazioni riguardo ad un articolo del sig Mohr, relativo alla diversa conducibilità dei gas per il calore (3); p. 269.

Mohr aveva spiegato il fatto, costatato da Magnus, che i gas più leggieri conducono meglio il calore dei più pesanti, ammettendo che le molecole di quelli hanno una velocità maggiore di questi.

Clausius osserva che in una grande memoria sulla conducibilità dei gas (Pogg. Ann. 443, 1862) egli aveva esaminata la questione, ed era arrivato a quattro teoremi, l'ultimo dei quali è il seguente: • La conducibilità termica è maggiore per i gas leggieri che per i più pesanti, e deve quindi essere assai maggiore per l'idrogeno che per tutti gli altri gas ».

Anche il fatto che un filo di platino, percorso dalla corrente è portato più facilmente all'incandescenza nell'acido carbonico che nell'idrogeno, è stato già da lui spiegato (Pogg. Ann. 87,1855).

87. A. NAUMANN-Sulla legge di Avogadro, p. 270.

L'autore riassume, dal lato suo la contesa con Thomsen, (3) ritornando sui medesimi argomenti già sviluppati. Egli termina con queste parole:

..... • Ho l'intenzione, in seguito, di mettere insieme tutti gli argomenti e di discuterli per ciò che concerne la legge di Avogadro; ma confesso che vedrei con piacere, se d'altra parte fosse data una dimostrazione convincente della legge in molti riguardi importantissima, che la forza viva delle molecole gassose è uguale a uguale temperatura. •

Con ciò crediamo che la questione sia stata portata su quel terreno, sul quale l'avevamo posta nell'articolo più sopra citato.

88. A. BAEYER. Sull'acido mellitico, p. 273.

L'autore tempo prima scaldando l'acido İdromellitico con l'acido solforico credette di avere ottenuto un acido  $C_6H_2(CO_2H)_4$  al quale diede il nome di acido isopiromellitico. Ora però ha trovato che la sostanza descritta come acido isopiromellitico, è un miscuglio di due acidi tetrabasici isomeri, mischiati in certe circosta-ze con un'altra sostanza. Per separarli si tratta con acqua il prodotto dell'azione dell'acido solforico sull'acido idromellitico e si agita con etere, il residuo dello svaporamento dell'etere si tratta con acqua, conchè resta indisciolto l'acido trimesitico che contemporaneamente si produce nella reazione, come già l'autore aveva mostrato. Si filtra e nel filtrato si versa acetato piombico; si ha un precipitato che si scompone con  $H_2S$  ed il liquido chiaro si svapora; dopo un certo tempo il tutto si rapprende in una massa di aghi voluminosi di acido prenomalico. L'acqua madre è precipitata con BaCl<sub>2</sub> e questa operazione si ripete tante volte, dopo avere eliminato la barite e l'acido cloridrico, sino a che il Ba Cl<sub>2</sub> non precipita più. I precipitati riuniti contengono l'acido

(1) A questo nome di clorocarbonati o di eteri clorossicarbonici che comunemente vien dato ai prodotti dell'azione dell'ossicloruro di carbonio sugli alcooli, sarebbe da sostituirsi quello di cloroformiati; infatti si ha

> HCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> formiato etilico ClCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> cloroformiato di etile (etere clorossicarbonico)

> > E. P.

(2) Vedi Gazzetta chimica ital., fasc. I, e 11, pag. 71.

(3) Vedi Gazz. chim. fasc. I e II. pag. 64.



prenitico, l'acqua madre l'acido mellofanico ancora mischiato coll' idroacido. Per separare l'ultimo si aggiunge HCl, si filtra e si abbandona la soluzione per un certo tempo: allora cristallizza l'acido mellofanico.

L'acido prenitico  $C_6H_2(COOH)_4$  è facilmente solubile nell' acqua e cristallizza dalla soluzione concentrata in grossi prismi aggruppati contenenti  $2H_2O$ ; questi cristalli scaldati perdono prima acqua, e fondono quindi a 237-250° dando luogo alla formazione di anidride; la massa fusa si rapprende a 220° in cristalli simili a quelli del sale ammonico e si fonde nuovamente a 239°. Il sale di bario dell'acido prenitico ha la formola  $(C_{10}O_3H_5)_2Ba+3H_2O \circ + 4H_2O$ ; l'etere metilico cristallizza in piccoli prismi aggruppati concentricamente, che possono sublimarsi senza decomposizione e si fondono a 104-106°, per solidificarsi nuovamente a 81-70°. L'analgama di sodio trasforma l'acido prenitico in acido idroprenitico sciropposo, il quale scaldato dà acido isoftalico insieme ad acido prenitico. Questi caratteri mostrano che l'acido prenitico è diverso dall' altro acido della stessa formola, ottenuto da Ermann scaldando l'acido mellitico, cioè dall'acido piromellitico.

L'acido mellofanico è il terzo acido tetracarbonico derivato dalla benzina; è molto solubile nell'acqua e cristallizza in piccoli aghi che non contengono acqua di cristallizzazione. La sua soluzione non è precipitata dal BaCl<sub>2</sub>.

L'acido prenomalico,  $C_{10}O_9H_8$  già descritto (Berichte ecc. III, 61) come acido mesoidromellitico con la formola falsa  $C_{12}H_{12}O_{12}$ , si produce in quantità variabile, perchè scaldato con  $H_2SO4$  si trasforma in acido prenitico: è tetrabasico, ed il suo sale di argento ha la formola  $C_{10}O_9Ag_4H_4$ ; scaldato a 100° perde  $H_2O$  è da un'anidride  $C_{20}O_{17}H_{14}$ .

Dietro queste ricerche del Bäyer, tranne i pentabasici, sono conosciuti tutti i carbacidi derivati dalla benzina, che posson prevedersi colla teoria del Kekulé:

C<sub>6</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>d</sub> Acido mellitico

C6(CO2H)4H2	•	piromellitico	Acido	prenitico	Acido	mellofanico
C6(CO2H)3H3		trimellitico	•	trimesinico	•	emimellitico
C6(CO2H)2H4	•	tereftalico	•	isoftalico	٠	ftalico
$C_6(CO_2H)H_5$	•	benzoico				

Distillando l'acido idromellitico l'autore aveva ottenuto un acido della composizione del tetraidroftalico (Berichte ecc. III,64); distilla pure un olio che si solidifica in una massa bianca della composizione  $C_8H_8O_3$ , che è l'anidride dell'acido; quest'anidride si fonce a 68°, ed in piccole porzioni distilla inalterata; è insolubile in H<sub>2</sub>O, si scioglie nell'etere; nell'acido solforico si scioglie senza scomposizione, ma se si scalda si scompone completamente; bollita con acqua vi si scioglie e produce l'acido, fusibile a 95°; quest'ultimo scaldato con acido iodidrico'a 230° si somma ad H<sub>2</sub> e fornisce l'acido ecsaidroftalico, che è bibasico e si fonde a 203°.

L'acido teatraidroftalico trattato in soluzione acquosa col bromo dà un acido della formola  $C_8H_{10}Br(OH)O_4$ , che l'autore chiama acido bromomalonftalico, il quale trattato con la barite dà il sale baritico di un acido della formola  $C_8H_{10}(OH)_2O_4$ , che l'autore chiama acido tartroftalico.

89. W. GIBBS-Corrispondenza di Cambridge (America) del 10 (ebbraro 1871; p. 279. I. H. Talbutt ha trovato un metodo per separare completamente e facilmente l'ossido di stagno dall'acido tungstico; si fonde il miscuglio con CyK sino a che l'ossido di stagno sia ridotto, si filtra lo stagno dal tungstato potassico prodottosi, si lava con acqua calda, si ossida con AzHO<sub>3</sub> e si pesa come ossido di stagno; l'acido tungstico si determina direttamente dopo la scomposizione del CyK restante.

Talbutt ha trovato pure che lo zinco ed il manganese in soluzione bollente ed in presenza del sale ammonico, sono completamente precipitati dal solfuro ammonico; si ottengono precipitati polverosi facilmente lavabili. Il solfuro di zinco si arrostisce, si scalda, e si pesa come ossido; il solfuro di manganese si scioglie in IICI, e si determina il manganese, col metodo di Gibbs, allo stato di pirosfosfato.

T. M. Chatarde ha trovato che i precipitati gelatinosi possono lavarsi bene e facilmente, se dopo la precipitazione si getta sul filtro il liquido sovrastante limpido e si secca il precipitato completamente al bagno maria scaldandolo sino a che sia ridotto allo stato polveroso; la filtrazione ed il lavagio è allora molto facile e i risultati per l'ossido di ferro, l'allumina e l'ossido di cromo si accordano perfettamente colla teoria.

G i b b s aveva trovato da alcun tempo che in presenza degli alcali: stagno, cadmio cobalto, nickel, manganese, bario, stronzio e magnesio, erano completamente precipitati dall'acido ossalico e l'alcool. W. G. L e v i s o n ha confermato questa osservazione ed ha trovato che gli ossidi possono determinarsi con esattezza pel titolamento col permanganato potassico.

S. P. Schaefeler ha trovato che il solfuro di antimonio, precipitato con H<sub>3</sub>S da una soluzione bollente, perde dopo un certo tempo la sua apparenza voluminosa.

C. E. Monroe ba costruito dei filtri di terra cotta porosa, che possono servire bene per le determinazioni quantitative.

C. E. Monroe ha pure introdotto un miglioramento nel metodo di Rose per determinare l'acido fosforico. Si scioglie il fosfato nel meno possibile di acido nitrico, si precipita a caldo con un eccesso di nitrato mercurioso e si aggiunge idrato sodico puro, sino a che il precipitato diventi giallo: nel filtrato non restono più tracce di acido fosforico. Il precipitato di fosfato mercurioso con un poco di ossido mercurico si secca, si toglie dal filtro, si mischia con una quantità pesata di CuO, e si calcina il tutto in un crogiuolo di porcellana; dopo si aggiungono un paio di goccie di AzIlO3 puro e si calcina di nuovo moderatamente sino a che non perde più di peso; conoscendo il peso del crogiuolo, e dell'ossido di rame, si ha l'acido fosforico. Con questo processo si separa l'acido fosforico da tutte le basi ad eccezione degli ossidi di ferro ed uranio.

T. M. Chatard ha trovato che per dosare l'acido molibdico il miglior metodo è di pesarlo come molibdato plombico: si scioglie il molibdato nell'acqua, si precipita a caldo con acetato piombico e si lava, prima con acqua e poi con una soluzione diluita di nitrato ammonico; infine si calcina e si pesa.

- W. Gibbs continuando le sue ricerche sopra i metalli del platino ha trovato che l'iridio forma una serie di composti ecsatomici che hanno molta simiglianza col così detti sali nitriti del cobalto: ha ottenuto i seguenti composti :

I sali (1) e (2) sono cristallizzati beni, gialli verdastri e mediocremente solubili nell'acqua; quello (3) è molto morbido, simile alla magnesia calcinata, bianco, polveroso e poco solubile; quelli (4) e (5) sono composti cristallini insolubili. Il sale (6) è una polvere giallognola insolubile che diventa più scura pel riscaldamento. L'acido normale della serie  $I_{22}(AzO_2)_{12}H_6$  forma aghi gialli pallidi facilmente solubili. Infine il sale (8) già descritto da Lang è una polvere bianca insolubile.

90. R. GERSTL-Corrispondenza di Londra del 18 marzo, p. 281.

E. T. Chapmann; Sulla distillazione del legno.

lohn Hunter; Assorbimento dei gas pel carbone sotto pressione.

T. Bolas; Distillazione e punto di ebollizione della glicerina.

E. Divers; Azione del calore sul nitrito di argento.

Gladston; Relazioni delle reazioni chimiche col tempo.

C. H. Gill; Sull'esame del glucoso contenente zurchero.

Perkin; Azione del bromo sull'anidride acetica.

Wright; Azione dell'acido bromidrico sulla codeina.

G. Gore; Azione termochimica dei metalli e dei liquidi.

Per tutti questi lavori si veda in segnito il sommario dei periodici inglesi.

91. Brevetti per la Gran Brettayna e l'Irlanda, p. 286.

92. V. VON RICHTER-Corrispondenza di Pietroburgo dell' 1/13 marzo, p. 788.

N. Z i n i n. Ha studiato l'azione dello zinco sopra diversi com posti clorurati o bromurati; dal tetracloruro di naftalina ha ottenuto naftalina, dal bibromuro di stilbene, stilbene; dal bicloruro o bibromuro di tolan, tolan — Il tetraclorobenzile  $C_{14}H_{10}Cl_4$  che con l'idrogeno nascente da t-lan, con lo zinco fornisce due isomeri  $C_{14}H_{10}Cl_2$ , dei quali l'uno è poco solubile nell'alcool e cristallizza in tavole rombiche; si fonde a 453° e distilla senza scomposizione; l'altro è solubilissimo nell'alcool cristall'zza in aghi a sei facce e si fonde a 63°; tutti e due per l'ulteriore azione dello zinco con l'alcool e l'acido acetico non sono più alterati; coll'amalgama di sodio danno tolan.

N. B u n g e. Ha studiato l'azione dei vapori di acqua regia sopra alcuni composti d'idrocarburi, colla speranza di ottenere derivati nitrosi per l'azione del cloruro di azotile AzOCl; però il risultato fu negativo, ed i vapori dell'acqua regia agirono quasi sempre come cloro libero. Dalla naftalina si ottenne  $C_{10}H_8Cl_4$ ; e  $C_{10}H_7Cl_5$ ; dal fenol  $C_6H_3Cl_3O$ ; dal mesitilene prodotti clorurati. L'acido benzoico alla temperatura ordinaria non fu attaccato. Dall' amilene, raffreddato con neve, fu ottenuto un liquido pesante, contenente cloro e azoto, e che dà ammoniaca per l'azione di Zn e HCl: sembra che sia un prodotto di addizione poco stabile dell'amilene con NOCl.

Beilstein e Kuhlberg. Nitrando l'ortoacetotoluide hanno preparato una nitroortotoluidina, che cristallizza in aghi gialli fusibili a 433-434°; i suoi sali si scompongono alla luce; il nitrotoluene ottenuto da essa non si solidifica a 20°e dà per la riduzione metatoluidina.

Kurbatoff. Ha esaminato nuovamente l'olibene dalla gomma olibanum, al quale Stenhouse aveva assegnato la formola  $C_{35}H_{28}O$ ; l'ottenne dalla gomma per la distillazione con acqua (7 per cento); per la distillazione frazionata separò un idrocarburo  $C_{10}H_{16}$  che bolle a 156-158°, ed ha a 12° il peso specifico 0.863. La sostanza oleosa che bolle a temperatura più alta (sopra 175°) contiene il 5,5 p. 0/0 di ossigeno, ed è probabilmente un prodotto di ossidazione dell'idrocarburo. L'idrocarburo con HCl dà un composto cristallino  $C_{10}H_{16}$ .HCl fusibile a 175°.

Krylon ha osservato che il metodo ordinario di determinare le sostanze grasse per l'estrazione con etere, è inesatto; con questo metodo egli ottenne una massa formata per metà di una sostanza simile alla lecitina, e per l'altra metà di grassi che sopanificati diedero colesterina e non glicerina.

W r e d e r facendo bollire l'anidride canforica bromurata con acqua ottenne un acido  $C_{10}H_{14}O_4$  che considera come  $C_{10}H_{13}OHO_3$ ; l'etere di quest' acido ottenuto per l'azione di HCl sulla sua soluzione alcoolica cristallizza in aghi prismatici fusibili a 63°. Distillando il sale calcico dell'acido  $C_{10}H_{13}(OH)O_3$  si ottiene un idrocarburo  $C_8H_{14}$ , bollente a 118 120° e del peso specifico a 0° di 0, 814. Quest'idrocarburo ha un odore terebentinoso, non agisce sulla luce polarizzata e assorbe dall'aria 2at di ossigeno. Il medesimo idrocarburo si ottiene scaldando l'acido con acqua a 130°, o pure scaldando l'acido conforiro con acido iodidrico (peso specifico 1, 7) per 8 ore a 203°; l'idrocar-

buro  $C_8H_{14}$  scaldato ulteriormente con HI si trasforma in  $C_8H_{16}$ , il quale bolle a 118-120° ed ha un peso specifico di 0, 784 a 0° (1).

Anna Wolkow ha trovato che per l'azione del toluensolfocloruro C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>.SO<sub>2</sub>Cl sulle amidi acetica, benzoica, cinnamica, si ottengono i corrispondenti nitrili.

### Chemisches Centralblatt.

### 4874 -- dal n. 9 al n. 42

### Num. 9 (1° marzo 1871)

A. MUELLER — Sopra gli acidi tartrico ed ossalico nuovamente utilizzali dai bagni d'impressione del rosso di Adrianopoli, e sopra l'acqua di Labarragne sostituita al cloruro di calce.

L'autore si occupò di un tale argomento, facendosì a considerare la quantità enorme di acidi tartrico ed ossalico che annualmente vanno perduti, sotto forma di sali calcari, nei bagni sopraccennati. Prese in esame le chimiche reazioni che ivi deuno aver luogo, fa vedere come l'acido od il miscuglio degli acidi, quando sieno tali da venire precipitati dalla calce, trovasi per intiero nei residui, ossia nel precipitato che va a formarsi nel bagno. Ma se questo peraltro venisse raccolto anche dopo qualche giorno da che ebbero i liquidi ad essere adoperati, se ne avrebbe un precipitato non così ricco di sali calcari, quanto si potrà avere lasciando scorrere un tempo tale, come da due a tre settimane, che permetta alle reazioni di completarsi. L'eccesso infatti dell'idrato calcico va a poco a poco disciogliendosi, ed origina così nuova quantità dei sali predetti. Quando il precipitato si raccolga ogni due o tre settimane la quantità loro oscilla, nel medesimo, fra il 35 ed 60 per cento. È poi mediante l'acido solforico che riacquista liberi gli acidi, i quali per questo scopo speciale non importa di farti appresso cristallizzare, potendosene impiegare la stessa soluzione, addensata coi soliti mezzi.

Aggiunge poi come ciò riesca ben meglio quando in luogo del cloruro di calce si adoperi quale corrodente il rispettivo composto del sodio, od acqua di Labarragne, rimanendo in tal caso gli acidi sciolti sotto forma di sali sodici, e potendosi ciascuna volta, dopo che servirono all'uso loro, mediante l'aggiunta di una soluzione di cloruro di calce, riavere il liquido quale era innanzi, così sotto il rispetto della quantità che della qualità, ed averne nello stesso tempo precipitati gli acidi sotto forma di sali calcari. Di qui l'utilità che non essendovi idrato calcico mescolato a questi sali, vi ha un risparmio nella quantità dell'acido solforico, ed altri vantaggi dell'autore arcennati, tra cui quello di ottenere un nitidissimo bianco, senza che il rosso risulti tanto alterato come col cloruro di calce.

M. MURLLER-Sopra la luce del fosforo. (Ber. Chemisch. Gesellsch. III, 84). A. HORSTMANN-Sopra la densità del vapore dell'acido acetico.

(Ber. Chemisch. Gesellsch. III, 78).

Intorno alla produzione annua della lana in Europa, e del carbone fossile e del ferro nella totalità del globo.

È un insieme di cifre statistiche riferentesi ai mentovati prodotti, considerati nei differenti Stati.

(1) In questa memoria si trova, certamente per errore, attribuito lo stesso punto di ebollizione ai due idrocarburi  $C_8H_{16}$ ; probabilmente il primo deve bollire ad una temperatura più alta. E. P.



Si riempia una capsula di platino con 1/2 litro incirca di acqua, e la si riscaldi sopra una lampada del Bunsen, sino a tanto che tutta l'acqua sia evaporata, e si ritroverà nella sua superficie esterna, laddove trovavasi in diretto contatto colla fiamina. un liquido untuoso, il quale non è che acido solforico concentrato. Così pure i tubi di vetro delle fiamme a gas, dopo breve tempo divengono internamente bianchi e danno in parte a vedere una cristallizzazione; ora se si faccia di lavarli con ammoniaca, si troverà formatosi del solfato ammonico. Oltre a ciò l'Ulex dimostra l'esistenza dell'acido solforico sulle lastre delle finestre in istanze, nelle quali abbia per alcune sere bruciato una o più fiamme a gas. (Journ. für Gasbeleuchtung. XXIV, 1670).

C. BARDY-Sopra un nuovo colore avuto dalla metildifenilamina.

(Bericht. Chemisch. Gesellsch. III, 838).

### Num. 10 (8 marzo)

F. MOHR-Sopra il processo clorometrico del Wagner.

(Polyt. Journ. 198 pag. 143). UGO SCHIFF—Sopra i prodolti di condensazione dell'alio enantico.

(Zeit. Chem. VI, 74).

E. RICHTERS-Determinazione del solfo, del fosforo e del silicio nella ghisa. (Polyt. Journ. 197, pag. 168).

G. CRANSTON E W. DITTMAN — Sopra la formazione dell'etere carbonico mediante l'etere ossalico. (Zeit. f. Chem. VI, 4).

Sopra l'invetriatura del ferro.

La difficoltà principale da vincere nella invetriatura del ferro risiede nel fatto che tutti i metalli, compresa la ghisa, soggiacciono agli effetti della dilatazione e della diminuzione di volume, sotto i mutamenti di temperatura, ben più largamente che non le sostanze vetrose; ed è perciò che nelle rapide variazioni le loro invetriature facilmente distaccansi. Ora sarebbe proposto di ovviare ad un tale invonveniente, coll'applicare al ferro due strati, il primo dei quali, che servirebbe di base, nella fusione non passerebbe allo stato di piena fluidità, ma assumerebbe una consistenza pastosa ed una certa porosità, in forza di cui possederebbe un dato grado di arrendevolezza nel dilatarsi del ferro; mentre il secondo sovrappostovi, sarebbe pienamente fusibile, e comunicherebbe alla superficie la richiesta pulitura e candidezza.

Si nota eziandio come, oltrechè nelle comuni applicazioni, siasi fatto pruova della invetriatura per proteggere le caldaje a vapore dal danno delle incrostazioni.

(Polyt. C. Blatt. XXV, 30).

C. STETEFELDT--Sopra i forni di torrefazione dello Stetefeldt applicati per i minerali di piombo, zinco, rame ed argento negli stabilimenti metallurgici della Germania.

È un articolo, mediante il quale, sono messi in evidenza gli ottimi risultati che si ebbero da questi forni negli Stati Uniti nel lavoro dei minerali d'argento, e sono accennati i vantaggi in confronto di altri sistemi. L'autore addita poi gli altri casi nel quali potrebbero specialmente utilizzarsi, nel clorurare cioè e nell'ossidare le piriti di rame, non che nella torrefazione della galena e della blenda.

(Berg. n. Hütlenm. f. XXX, 42).

# Num. 11 (15 marzo)

E. FELTZ-Sopra l'azione propria dei sali e dello zucchero incristallizzabile nella formazione delle melasse. (Polyt. Journ. 198, 421).

G. TH. GERLACH — Compilazione delle gravità specifiche, corrispondenti ai singoli gradi delle più comuni scale areometriche. (Polyt. Journ. 198, 313).

### GRUENE — Ricerche sopra l'argentatura e la doratura della seta.

La seta viene imbevuta da una soluzione di ioduro potassico, e dopo asciugata, s'immerge fuori dell'influenza della luce in una soluzione di nitrato d'argento cui sieno aggiunto alcune goccie di nitrato dello stesso metallo. Dopo questo secondo trattamento la seta acquista una tinta gialla dovuta all'ioduro d'argento formatosi, la cui riduzione si consegue appresso mediante il solfato ferroso sciolto con aggiunta di acido selforico. Il brillante aspetta dell'argento metallico si ottiene per ultimo strofinando la seta con un corpo duro, e meglio di tutto col vetro, Con successivo trattamento si arriva a rinforzare lo strato metallico che altrimenti riescirebbe troppo esile.

La doratura p $\oplus$ i si ottiene immergendo la seta argentata in un bagno leggiero di cloruro d'oro; formarsi cloruro d'argento e rimane depositato l'oro metallico. Il cloruro d'argento viene tolto mediante l'iposolfito di sodio, e si dà all'oro l'aspetto metallico nel modo testè indicato. (Musterz. XX, 75).

**FRESENIUS**—Sopra il nuovo processo d'imbianchimento del Bailly coll'acido solforoso (patentato nel Belgio).

La specialità di questo metodo consiste nell'insieme dei congegni meccanici impiegati, nei quali incontrasi lo sviluppo del gas ottenuto dalla combustione del solfo in un apparecchio ricoperto internamente di piombo, ed un turbine nel quale va collocato il tessuto da imbiancare.

Ora il Fresenius osserva come ritengasi che le parti intorno del turbine vengano intaccate dall'acido solforoso, e soggiunge come al timore di un tale inconveniente si possa facilmente rimediare con una piccola quantità di acqua resa alcalina con soda o con ammoniaca. Piuttosto troverebbe egli inopportuno l'apparecchio per lo sviluppo dell'acido, nel quale, secondo la sua opinione, potrebbe non compiersi debitamente la combustione del solfo così che vi abbia produzione di solo acido solforoso. Sembra al Fresenius inevitabile che non vi si trovi trasportato un'eccesso - di aria, e che con essa non si origini dell'acido solforico. Troverebbe perciò più conveniente di apparecchiare l'acido solforoso in un matraccio di vetro, adoperando acido solforico e carbone, e raccogliendo il gas sotto una campana di vetro, da applicarsi poi opportunamente all'insieme dell'apparato. (Musterz. XX, 44).

KRIPPENDORF — Sull'argentatura del vetro secondo il Bothe.

Il liquido riduttore è apprestato così da trovarsi il tartrato d'argento in una soluzione, che può conservarsi a lungo, e che anzi sembra riuscire migliore col tempo. Questa viene poi mescolata, quando si voglia farne uso, con altra soluzione ammoniacale di argento. (Phot. Archiv. XII, 22).'

F. NEUMANN — Intorno al supposto acetilene argentico ottenuto dal gas illuminante.

È noto come siasi dai chimici considerato quale acetilene argentico quel composto esplosivo che si ottiene col far passare il gas illuminante attraverso una soluzione neutra di nitrato argentico. Secondo l'autore però quel precipitato sarebbe invece un sale doppio, la cui composizione verrebbe espressa da  $AgO,NO_5+AgOC$ . Facendo gorgogliare il gas il uminante attraverso una soluzione di solfato d'argento, si ottiene la combinazione AgO,SO3+AgOC; e coll'acetato argentico formansi altri sali più complicati. Decomponendo il sale (AgO,NO5AgOC) con puro acido cloridrico, e conducendo il gas, che vi si svolge, in una soluzione molto concentrata di nitrato argentico, non originasi alcun precipitato, mentre ha luogo quando si allunghi con acqua, la quale vi separa il prefato composto. Lasciando in opposto evaporare la soluzione satura del gas, si ottiene il metallo corrispondente a  $3AgO_{1}NO_{5}$ +ÁgOC. L'autore avea tentato inoltre l'analisi del nuovo carburo d'idrogeno, ma n'ebbe spezzati quindici eudiometri dalla forza dell'espolsione ch'ebbe luogo sotto la scintilla elettrica: il che dà a vedere la grande quantità di carbonio che dee essere contenuta in quel gas. Egli accenna per ultimo alle combinazioni cristallizzate dell'iodio e del bromo che ottenne da questo stesso carburò, e nelle quali riscontrò proprietà ben

diverse da quelle finora osservate nei composti dell'acetilene. Egli si propone di proseguire nello studio di questi corpi. (Bair. Industr. und Gew Blatt. 1870, 337).

H. KNAB — Sopra i colori dell'anilina durevolmente applicati sul cotone.

Adopera un mordente costituito da una soluzione di 3 funti di acetato piombico in 24 funti di acqua calda, alla quale aggiunge una seconda soluzione di 3 funti di potassa in altrettanta acqua, e finalmente una terza di 6 funti di allume in 40 di acqua. Diluito poscia ancora più con acqua questo miscuglio, vi tuffa 20 funti del filato per lo spazio di 12 ore, lo spreme bene, e lo porta per 1 ora in un bagno di cloruro di stagno, dopo di che lo sciarqua nell'acqua, per proseguirne poi il trattamento nel bagno alcoolico del colore dell'anilina. (Bair. Ind. 4. Geto. Bl. 1870, 306).

GESSERT — Statistica intorno ai colori dell'anilina.

Nel 1867 si consumò 1,500,000, funti di olio di anilina, nel 1868: 2,000,000 e nel 1869: 3-3,500,000; di maniera che attualmente si avrebbero incirca 100 *Centner* di olio di anilina per giorno. Delle quantità qui registrate la Germania lavorò nel 1869 circa 2,000,000 di funti, ed ii rimanente va diviso tra la Francia, l'Olanda, la Svizzera, e l'Inghilterra. La Russia non possiede ancora alcuna fabbrica di anilina. La Germania produsse soltanto un milione incirca di funti di olio di anilina, e ritirò tútto l'altro dalla Francia, dove se ne apparecchia annualmente un milione e mezzo di funti. L'Inghilterra, quantunque sia la principale produttrice della Benzina, prepara poco olio di anilina, e ne acquista il più in Francia. Il valore totale della fabbricazione dei colori di anilina può calcolarsi dai quattro ai quattro e mezzo milioni di talleri.

(Wagner's lahresber. XV, 824).

### Num. 12 (22 marzo)

CARLO KRAETKE—Sopra la fabbricazione dello sciroppo e dello zucchero di fecola. Per la tramutazione della fecola in zucchero, l'autore aggiunge all'acido solforico un poco di acido nitrico, e va in tal maniera a conseguire un risparmio di metà del tempo nella fabbricazione dello sciroppo, ed ancora maggiore per lo zucchero. Richiama altresi l'attenzion<sup>o</sup> sopra l'importanza della prova coll'iodio; sul dover cioè prolungare l'ebollizione sino a tanto che non si palesi più il coloramento violetto e rossiccio. Qualora si cessasse prima di questo tempo, lo sciroppo entrerebbe poi in fermentazione; e quando si o'trepassasse di 10-15 minuti il termine prefato, si avrebbe un sciroppo che cristallizzerebbe. Per iscolorarlo impiega poi, oltre al carbone di ossa, anche l'acido solforoso. Descrive appresso i particolari relativi alla manipolazione dello zucchero in pani, ed agli apparecchi impiegati.

### (Polyt. Centr. Blatt. XXIV, 1689).

WING — Sopra alcuni solfati doppii appartenenti al gruppo del cerio.

Fatto cenno del processo da lui tenuto per avere il puro solfato di cerio dalla cerite di Svezia, e del modo con cui eseguì l'analisi dei sali doppii ottenuti, passa alla descrizione di questi, e della via tenuta per conseguirli. Ebbe. la combinazione del solfato cerico col solfato luteocobaltidico, la quale sarebbe espressa dalla formola

# $12NH_3Co_2(SO_4)_3+Ce_2(SO_4)_3+H_2O_5$

così pure ottenne la combinazione corrispondente del sollato ceroso, una analoga del lantanio, non che combinazioni del cerio col sollato roseocobaltidico.

(Sill. Journ. XLIX, 356).

F. RUEDORFF — Sopra la determinazione del punto di fusione e di congelamento dei corpi grassi e di altri composti.

Un metodo esatto e sicuro pel punto di fusione di differenti composti è indubitatamente importante nella chimica, quando si pensi che è uno dei mezzi impiegati per riconoscere la purezza di alcune sostanze. Ora, come osserva il Rüdorff, qualunque



sia il modo tenuto per tale determinazione, si ha sempre la consuetudine di tuffare il termometro non già nel grasso sul quale si opera, ma bensì nell'acqua mediante il cui scaldamento si porta il grasso alla fusione. Ora se prendonsi a considerare i dati dei differenti sperimentatori s'incontra quasi sempre il punto di fusione più elevato che non sia quello del congelamento. Il Rüdorff ritiene che ciò non abbia ad essere, e si appoggia alla considerazione che, nel fondersi, le sostanze grasse attraversano tutti i periodi di un previo ammollimento, e non si comportano guindi come altri corpi, quale p. e. sarebbe il ghiaccio, che repentinamente fluidificansi. Egli per conseguenza si diede a ricercare, mediante apposite sperienze, il modo di condursi del termometro nella fusione dei grassi, non che nel successivo loro rappigliarsi. Nota le particolarità delle instituite osservazioni, e tra queste le indicazioni di un termometro immerso in alcune materie grasse, condotto in consistenza poltacea per il parziale loro consolidamento e riscaldate poi a poco a poco immergendole, sotto una continuata agitazione, nell'acqua portata ad un moderato grado di scaldamento. In tal caso si riesce a cogliere una sosta nel salire del termometro, alla temperatura del punto di congelamento del grasso, così da dimostrarne che fusione e consolidamento affettuansi ad una stessa temperatura. (Poggend, Ann. CXL, 421).

Processo del Hill per depurare economicamente il gas del carbone fossile. (Polyt. Journ. 198, 391).

DR. HERMANN VOGEL-La Compagnia del gas idrossigeno in New-York. (Ber. Chem. Gesellsch. III, 901).

H. GRABFE-Sopra la seta nera e pesante.

Un metodo ch'esso darebbe sta nel trattarla iteratamente con nitrato di ferro, ed abbandonarla poi all'aria, sino a tanto che il colore verdiccio sia passato al giallo; lavata allora, tingerla in un bagno di estratto di campeggio, collocarla poi nell'acetato basico di piombo, ed esporta per ultimo all'azione dell'idrogeno solforato. Il solfuro di piombo però, in tal modo formatosi, passa al contatto dell'aria in condizione di solfato, e la seta piglia una tinta grigia; per cui dà un altro processo, mediante il quale il peso è comunicato ad essa dal trattamento con soluzione acida di prussiato di potassa, al quale tien dietro la tintura. (Musterzeit. XX, 67)

NICKLĖS-Nota sopra l'azzurro di Berlino.

Il predetto azzurro si riconoscerebbe, secondo il Nicklès, in confronto dell'indaco e dell'azzurro di anilina, umettando lievemente la stoffa con una soluzione acquosa di fluoruro di potassio, e dirigendovi appresso una corrente di vapor acqueo. Quando il colore fosse dovuto all'azzurro di Beriino, apparirebbe una macchia bianca.

### Sofisticazioni del petroleo.

È un articolo che si richiama l'attenzione sulla facilità con cui trovasi in commercio il petroleo di America impuro di nafta, dopo che ebbe a diminuirne l'importazione. Alcuni saggi instituiti sopra un petroleo raffinato, che avrebbe dovuto accendersi solo dai 46°-60° C., lo diedero accesso già dai 32°-34°. Si raccomanda percio di accertarne il grado dell'accensione, aimeno colla solita pruova del legnetto acceso, avvicinato alla superficie del petroleo versato in una sottocuppa per l'altezza di mezzo pollice incirca. (Jahrb. der Erfind. v. Hirzel und Gretschel).

### The journal of the Chemical Society.

Fascicolo di febbraio 1871.

IV-V. M. PERKIN — Sopra alcuni nuovi derivati della Cumarina, p. 37. Questa memoria fu letta alla Società chimica di Londra in dicembre scorso e se

# **2**06

(Polyt. Notiz. Blatt. XXVI, 31).

La reazione è espressa dall'equazione

# $C_9H_6O_2Br_2+KHO=C_9H_5BrO_3+KBr+H_2O_1$

Per ottenere la dibromocumarina al miscuglio di 1 di cumarina  $\frac{9}{2}$  di bromo 4 o 5 di solfuro di carbonio aggiunge jodio, ed allora non è necessario scaldare a  $140^{\circ}$ , basta scaldare in un bagno d'acqua salata in tubi chiusi. La bibromocumarina così preparata fonde a  $183^{\circ}$  e non a  $474^{\circ}$  come era stato da lui detto nella memoria precedente cennata a pag. 95.

V. — M. E. ARMSTRONG — Sull'azione dell'acido solforico sopra gli alcaloidi naturali. Questa memoria è quella che fu letta nella seduta della Società chimica del 19 gennaro, ed a pag. 128 ne abbiamo già dato il sunto.

### Sedute della Società chimica di Londra.

### (dal Nature)

2 Marzo — Furono lette le seguenti memorie — Sulla distillazione ed il punto di ebollizione della glicerina, di T. Bolas — È noto che quando scaldasi la glicerina sotto la pressione atmosferica sinchè bolla si scompone più o meno. Questa decomposizione può però essere evitata diminuendo la pressione. L'autore ha trovato che sotto la pressione di mm<sup>4</sup>2,5 la glicerina bolle a 179°,5 e sotto la pressione di mm<sup>50</sup> a 210° — Azione del calore sul nitrito argentico, del Dr. E. Divers — I prodotti di questa azione sono principalmente nitrato argentico, argento metallico, ed ossidi di azoto, ma le proporzioni di queste sostanze e per conseguenza la composizione dei gas sviluppatisi variano considerevolmente nei diversi esperimenti — Quando il nitrito argentico è scaldato in vasi aperti sopra una lampada o un fornello tra 85° e 140°, il risultato della reazione è rappresentato dalla equazione

# $3NO_2Ag = N_2O_3 + Ag_2 + NO_3Ag$ .

Quando la decomposizione si fa invece in un vaso ben chiuso, in modo che i prodotti gassosi restano per certo tempo in contatto dei fissi, allora i prodotti della reazione si avvicinano assai all'equazione  $2NO_2Ag=NO+Ag+NO_3Ag$ . In una terza serie di esperimenti fece la scomposizione in vasi semichiusi ed allora si fecero principalmente argento e perossido di azoto secondo l'equazione  $NO_2Ag=Ag+NO_2$ .

Da tutti i suoi esperimenti il Dr. Divers tira la conclusione che il nitrito di argento si comporta all'azione del calore in modo simile agli altri sali dello stesso metallo, cioè si scinde in metallo e residuo dell'acido e prodotti della sua scomposizione, e che il nitrito, ossido nitrico e forse l'anidride nitrosa sono prodotti di reazioni secondarie. La fusione che avviene nella massa del nitrato argentico riscaldato appena soffre un'ossidazione, suggerisce all'autore il sospetto che il nitrito si combini al nitrato.

Dopo la lettura di questa memoria il Dr. Gladstone comunica alcune osserva-

zioni sulle *Relazioni delle reazioni chimiche col tempo*. Egli ha fatto molti esperimenti su questo soggetto, e rammentandone alcuni richiama l'attenzione dei chimici su questo vasto campo di ricerche. Sinora gli esperimentatori pare abbiano limitato le loro ricerche alle circostanze ed ai prodotti finali delle reazioni; ciò che accade tra il cominciamento e la fine suol essere trascurato. Quanto frutto prometta lo studio dei prodotti intermedii delle reazioni, è dimostrato dai belli risultati ottenuti da Williamson nelle sue ricerche sull'eterificazione.

ll presidente Williamsen, il Dr. Odling, Vernon Harcourt ed altri si associano al D. Gladstone nel dimostrare l'importanza di un più esteso studio del soggetto.

16 marzo-H. Gill legge una nota: Sull'esame del glucoso contenente zuccari. .

Le soluzioni colorate di zuccaro sogliono essere scolorate e chiarificate coll'acetato basico di piombo, prima di essere sottomesse all'esame ottico. Gill ha trovato che il potere rotatorio dello zucchero invertito è alterato dalla presenza del sale di piombo, che questa alterazione avviene nel solo zucchero levogiro e non in quello destrogiro, e che cessa sia eliminando il piombo, sia acidificando il li qui do. Perciò egli impiega una soluzione concentrata di acido solforico il quale precipita il piombo, scolora il liquido senza invertire a freddo lo zucchero di canna anche dopo 24 ore. La presenza del sale di piombo nuòce anche quando il glucoso deve essere determinato col reattivo di Fehling, il quale viene parzialmente ridotto e così richiede l'uso d' un più gran volume della soluzione zuccherina. — D. Ho w ard fa alcune osservazioni sui punti di ebollizione di un miscuglio d'alcool amilico e di acqua — P e r k in espone che egli è riescito ad ottenere l'acido bromacetico aggiungendo gradatamente bromo all' anidride acetica, bollendo per qualche tempo e poi distillando— W a r i n g t o n discorre sulla determinazione del solfocianuro ammonico nel solfato ammonico del commercio.

### Società reale di Londra

### Comunicazioni riguardanti la chimica

23 Febbraio — • Sull'azione termoelettrica dei metalli e dei liquidi • di Giorgio Gore — É noto che il grado di rapidità con cui un metallo immerso in un liquido acido, alcalino o salino è corroso varia considerevolmente colla temperatura, e che d'ordinario tale rapidità cresce col riscaldamento; inoltre pochi esperimenti sono stati pubblicati (Gmelin Manuale di Chimica V. 1) dimostranti che in tali circostanze occorrono mutamenti di stato elettrico nei metalli; ma un'ulteriore esame delle relazioni della temperatura e dei mutamenti chimici collo stato elettrico non è stato ancora fatto.

In una investizione sullo sviluppo delle correnti elettriche dai metalli disugualamente scaldati dentro i liquidi, l'autore avea trovato che il platino riscaldato è elettronegativo relativamente al platino freddo nei liquidi acidi, ed invece positivo nei liquidi alcalini, purchè in tutti i casi si escludeva abbastanza una sensibile azione chimica. Cogli esperimenti narrati in questa memoria l'autore si è proposto de investigare quali mutamenti elettrici sono prodotti nei casi che avviene azione chimica, ed ha per iò sperimentato non con le lamine di platino ma con quelle di rame che è più facilmente corroso. Egli ha osservato che in molti casi l'accrescimento dell'azione chimica prodotto dal riscaldamento in luogo di fare il metallo riscaldato elettropositivo, lo fa negativo. Il rame caldo è positivo in rapporto al rame freddo nei seguenti liquidi; acidi cloridrico, cianidrico, borico, ortofosforico e cromico, nel cloruro di rame (soluzione diluita), cloruri di cobalto, di manganese, di cromo, di calcio, di stronzio, di bario, nel solfato di zinco o di magnesio, nel nitrato di stronzio, nel nitrato di

sodio (soluzione concentrata), cloruro, ioduro, carbonato e biborato di soda, solfato sodico (soluzione concentrata), fosfato trisodico, nitrato cloruro e clorato potassico, bromuro e ioduro potassico (soluzione concentrata); carbonato, bicarbonato, bicromato potassico; ammoniaca acquosa, cloruro anmonico, cianuro e ferrocianuro potassico, acetato zincino e sodico. E poi negativo nei seguenti liquidi; acidi nitrico, clorico, idrobromico, idrofluosilicico e solforico, solfato ferroso, cloruro ramico (soluzione concentrat), nitrato e ioduro sodico (soluzione diluita), bromuro e ioduro di potassio (soluzione diluita) iodato potassico, allume cromico, nitrato ammonico, acidi ossalico, acerico, tartarico e citrico. Il numero dei liguidi nei guali il rame riscaldato era positivo fu di 36, e quello nei quali era negativo 20. Il fatto che il metallo riscaldato, negativo con una debole soluzione, diveniva positivo con una soluzione concentrata della stessa sostanza, come solfato di zinco e ioduro potassico, può essere spiegato ammettendo che l'azione chimica nelle soluzioni deboli è così piccola che non nasconde gli effetti elettrici prodotti dalla differenza di temperatura; mentrechè nelle soluzioni concentrate l'azione chimica fattasi più energica manifesta gli effetti elettrici ad essa dovuti.

In tutti i casi pare che l'azione della sola differenza di temperatura fra due lamine di rame immerse nello stesso liquido è di fare il rame caldo negativo nei liquidi acidi e positivo negli alcalini. L'azione chimica rinforza, se è diretta nello stesso senso, indebolisce o rovescia gli effetti se è diretta in senso contrario.

Dalle cose esposte e da altri esperimenti l'autore trae la conclusione generale che le correnti elettriche prodotte dalla diretta influenza di una disuguaglianza di temperatura o della frizione sugli elettrodi di platino o di rame immersi in liquidi conduttori che non hanno su essi azione chimica, hanno la loro origine nei temporanei mutamenti di cocsione degli strati di metallo e liquido che sono in immediato e reciproco contatto e possono essere considerati come una prova delicata della specie e della quantità del temporaneo movimento molecolare prodotto da queste cause.

9 Marzo —  $\bullet$  Notizia preliminare sui prodotti della distillazione della paraffina sotto pressione  $\bullet$  del Dr. Thorpe e Iohn Loung.

Contribuzione all'istoria degli alcaloidi dell'oppio, parte I: Azione dell'acido idrobromico sulla codeina di Wright.

L'autore insieme a Matthiessen (*Berichte* ecc. di Berlino, II, 336 e 743) scaldando la codeina con un grande eccesso di HCl, aveva osservato che hanno luogo le seguenti reazioni successive:

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>AzO<sub>3</sub>+HCl=H<sub>2</sub>O+C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>ClAzO<sub>2</sub> Codeina Clorocodide C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>ClAzO<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>Cl+C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>AzO<sub>2</sub> Clorocodide Apomorfina

L'autore studia ora l'azione dell'acido bromidrico. Scaldando leggermente la codeina con 3 a 6 volte di una seluzione acquesa di HBr del peso specifico di 1, 5, il liquido si colora in bruno oscuro ed acquista la proprietà di precipitare in bianco col carbonato sodico; il precipitato è un miscuglio variabile almeno di tre sostanze basiche due delle quali solubili nell'etere; quella insolubile nell'etere ed una delle due solubili contengono bromo; l'una è analoga alla clorocodide e l'autore la chiama bromocodide, le altre due basi sembrano derivarsi da quest' ultima; l'autore chiama l'una deossicodeina, perchè può considerarsi come codeina diminuita di una molecola di ossigeno, e l'altra bromotetracodeina, e rappresenta la loro formazione con l'equazione

### C18II20BrO2+4C18H21AzO3=C18H21AzO2+C72H83BrAz4O12 bromocodide codeina deossicodeina bromotetracodeina

30 Marzo — • Contribuzioni per l'istoria dell'orcina. N. 1, prodotti di sostituzione nitrici dell'orcina • di Iohn Stenhouse. L'azione dell'acido nitrico sopra l'or-

cina e stata studiata da molti chimici senza risultati soddisfacenti, Schunck ottenne una sostanza resinosa che per l'azione dello stesso acido diede poi acido ossalico; De Luynes net 1864 trovo che l'orcina si scioglie nell'acido nitrico fumante freddo senza dar fumi nitrosi, e che l'aggiunta dell'acqua precipita una materia colorante rossa; parimenti l'azione prolungata dei vapori nitrici sulla orcina polverizzata produce una simile materia rossa; ma queste sostanze sono resinose ed incristallizzabili. L'autore prepara la nitroorcina aggiungendo ad acido nitrico concentrato raffreddato in un miscuglio refrigerante orcina in polvere, la quale si scioglie senza sviluppo di vapori dando al liquido una leggiera colorazione bruna. Versa poi questo liquido goccia a goccia nell'acido solforico concentrato raffreddato a-10°; quindi versa tutto in una considerevole guantità di acqua fredda e la nitroorcina allora si separa sotto forma di una polvere gialla, la quale si depura con una o due cristallizzazioni nell'acqua bollente. Si ottenne così in grandi aghi gialli, solubili nell'acqua calda e pochissimo nella fredda; l'aggiunta d'acido solforico ne precipita il poco che vi si discioglie. E solubile nell'alcool, solubilissima nella benzina calda da cui cristallizza pel raffreddamento; meno solubile nell'etere, e mediocremente nel solfuro di carbonio. Tinge la pelle in giallo come l'acido picrico, ma non ha sapore, si volatilizza lentamente a 100°, si fonde a 162°, e scaldata più oltre si decompone con una lieve esplosione. Scaldata con l'acido nitrico dà acido ossalico; come l'acido picrico, con l' ipoclorito di calce dà cloropicrina.

In soluzione acquosa è colorata in bruno dal cloruro ferrico, completamente precipitata dal sottoacetato di piombo. Ha per formola  $C_7H_5(AZO_2)_3O_2$ , cioè è trinitroorcina. È un potente acido molto simile all'acido picrico, da cui però si distingue per la più grande solubilità dei suoi sali.

### Società reale di Napoli.

#### Rendiconto dell'Accademia delle scienze fisiche e matematiche.

### Anno X, 1871-fasc. 4º e 2º.

Nella seduta del 8 gennaro 1871 fu letto un rapporto sui lavori compiti dall'accademia dell'anno 1870. Di chimica vi trovianio: Una memoria del prof. De Luca sulla distribuzione degli elementi minerali ed organici nelle diverse parti delle piante del genere pino. Daj risultati dell'autore si deduce che le ceneri corrispondenti alle materie minerali sovrabbondano nelle fogli e nella corteccia, in quanto alla composizione chimica delle ceneri è molto diversa anche nella stessa specie di pino secondo la diversa natura del suolo ove esso vegeta.

Inoltré il De Luca in continuazione delle precedenti sue ricerche sulla mannite e sulla clorofilla contenute in diverse parti delle piante di ulivo in quantità variabili ha trovato che l'olio, proveniente dalle ulive non del tutto mature, contiene si la mannite che la clorofilla.

Lo stesso prof. D e L u c a ha fatto delle ricerche analitiche intorno ad alcune varietà di calcari e di argille della provincia di Caserta, e intorno alle argille del valle del Drago, eruttate in conseguenza dei tremuoti delle Calabrie. L'autore si è occupato a determinare per le calcari la densità e la quantità di carbonato di calce; per le argille la densità, il rapporto fra la parte sottile chè resta nell'acqua e l'altra più grossolana che va in fondo, la parte solubile in HCl, e la piccola quantità di carbonato di calce. Nelle argille della valle del Drago i più importanti ingredienti sono i composti ammoniacali ed i minuti frammenti di pirite e di solfuro di ferro al minimo. Nello stesso rapporto è anche fatta menzione di alcuni lavori del prof. A r c a n g e lo S c a c c h i, fra i quali crediamo importante la scoperta ch'egli ha fatto di due nuove specie minerali al Vesuvio, l'una composta di quantità proporzionali eguali di acido solforico (SO<sub>3</sub>) e di ossido di rame (CuO) e l'altra contenente il doppio di ossido di rame. L'autore ha anche descritto dei cristalli di solfato di rame artificiali con due proporzionali di acqua, notevoli per la loro emiedria.

Infine il signor A l b i n i ha istituilo delle analisi chimiche sulla polpa e sulla buccia dei fichi freschi e maturi determinando l'acqua, lo zucchero incristallizzabile, le materie grasse, le albumidoidi ecc. ed ha cercato di produrre nel succo dei fichi la fermentazione alcoolica ed impedire l'acetica assai facile a prodursi; ho ottenuto così del vino e dell'alcool.

Oltre alle cose soprariferite ed estratte da questo rapporto, nel primi due fascicoli del rendiconto sono contenuti i seguenti lavori riguardanti la chimica.

'LUIGI PALMERI – Il solfato di zinco tra le sublimazioni del vesuvio, p. 13.

L'analisi fu fatta del signor Giuseppe Palmeri sotto la direzione del prof. Giuseppe Giordano, assistiti anche dal prof. S. De Luca.

S. DE LUCA — Osservazioni analitiche sopra tre varietà di terre sabbiose della contrada Ponte presso Cosenza in Calabria, p. 18.

Le analisi di queste terre messe allo sconverto da una eruzione fangosa diedero i seguènti risultati principali:

	1.	2.	3.
Parte levigabile	30,9	36,8	18,8
Materia sabbiosa grossolana	67,4	70,3	79,9
Umidità (1° esperienza)	5,2	18,0	8,3
<ul> <li>(2<sup>a</sup> esperienza)</li> </ul>	5,4	18,7	9,0
Perdita colla calcinazione della materia secca	2,2	4,6	2,6
Parte solubile nell'acqua della materia disseccata a 100°	1,6	2,9	1,3
Materia insolubile nell'acqua	98,4	97,1	98,7
Parte solubile in HCl della materia disseccata a 400°	2,8	7,1	7,0
Parte insolubile in acido cloridrico	97,2	92,9	93,0

S. DE LUCA — Ricerche chimiche sopra taluni coproliti, p. 36.

Si dicono coproliti gli escrementi degli animali pietrificati ed induriti per l'azione del tempo e per infiltramenti diversi, e le materie che per la forma ed altre proprietà fisiche somigliano ad essi, diconsi *falsi coproliti*, o anche noduli.

L'autore ha fatto le analisi dei alcuni copropili e di alcuni noduli ed ha ottenuto le seguenti risultanze principali: Coproliti

	I	u	111	IV
Acqua	9,38	11,21	2,16	7,08
Silice	5,47	16,80	24,06	7,15
Allumina	11,19	4,15	2,75	8,14
Ossido di ferro	5,58	2,30	0,89	4,02
Calce	14,11	20,18	6,57	41,22
Magnesia .	5,49	3,04	4,43	0,78
Ac. fosforico	3,83	14,27	6,07	16,67
Ac. carbonico	6,71	12,48	1,14	4,04
Azoto	2,73	0,05	1,50	1,55
Cloro	tracce	tracce	0,80	1,92
Materie insolubili in HCl	9,22	12,35	32,00	19,30
Materie organiche e perdite	26,29	3,17	20,93	18,13
	100,00	100,00	100,00	400,00
Densità a 16º	2,341	2.304	2,407	2.271

•	1	п	111	IV	v
Acqua	1,3 ·	1,1	0, <b>1</b>	1,1	1,0
Silice ed argilla	34,4	27,2	19,8	9,9	14,7
Acido fosforico	21,1	20,0	24,3	98,2	31,6
Calce	23,5	29,2	27,6	3ł,7	34,3
Magnesia	3,3	2,2	5,9	7,9	1,8
Ossido di ferro	4,7	40,5	8,4	11,8	1,2
Ac. carbonico e per	dita 11,5	9,8	13,0	9,4	15,4
	100,00	100,00	100,00	400,00	100,00
Densità a 19º	2,611	2,701	2,684	2,681	2,689

Falsi coproliti

Oltre a queste analisi l'autore ha fatto quelle di alcuni veri coproliti rinvenuti dal Barone Francesco Anca, in alcune località presso Palermo, ove nelle pareti furono rinvevute ossa di cervo, bue ed elefante; fra questi coproliti ad alcuni di aspetto oscuro e litoideo fu dato il nome di coproliti di carnivori, e ad altri di color gialliccio e di leggiera consistenza fu dato il nome di coproliti di erbivori.

L'analisi di un coprolite di carnivori che aveva a 14º la densità di 2,517, diede:

Acqua		•			•	•	,		•			•			•		•			9,36
Acido carbonico	ο.									•	•		•				•		•	7,11
Silice				•								۰.		•	•					5,48
Allumina		•	•				•	•						•		•	•	•	•	10,71
Ossido di ferro	• .													•						5,68
Acido fosforico																				4,84
Calce														•						16,42
Magnesia																				4,97
Azoto																				3.15
Materie organic	he	. 1	ma	tei	ie	in	പ	nhi	ili	nel	ľa.	dia	. 1	nitr	icc	A	ne	hrd	ite	39 38

### 100,00

Per i così detti copropili di erbivori furono ottenuti i seguenti risultati:

															I	11	ш
Acqua .					•								•		11,95	9,89	11,97
Silice			•		•	•								•	3,18 }	14,96	11,46
Allumina			•								•		•		21,55	14,50	11,40
Acido fos	sfo	ri	co					•							5,31	24,17	14,31
Calce											•				44,89	8,81	7,83
Magnesia															5,05	2,88	. 2,74
Cloro												•			tracce	6,02	3,81
Azoto .	•						•				· .				1,95	2,03	1,75
Ossido di	i f	er	ro	•	•							•			4,11	2,33	7,05
Materie o	org	ar	nic	he	e, a	ció	lo	car	bo	nic	0 0	e p	erc	lita	a 35,04	<b>2</b> 8,89	39,11
															100,00	100,00	100,00
Densità						•	•								1,722	1,712	1,691

# Notisie storiche e considerazioni sull'applicazione della teoria atomica alla chimica e sui sistemi di formule esprimenti la costituzione dei composti.

# S. CANNIZZABO.

# (Continuazione vedi pag. 33)

Quello che più sopra ho detto intorno alla costante predilezione di Berzelius per la sua regola di dedurre il numero di atomi di ossigeno negli acidi dalla capacità di saturazione, (1) non deve però far credere che questo fosse il solo ed esclusivo criterio da lui impiegato, e l'unico punto di appoggio delle sue idee su tale argomento.

Sin dalle prime egli si accorse, e poi sempre più si confermò in questa opinione, che per dedurre il numero di atomi elementari esistenti in un atomo composto non conveniva limitarsi all'uso di un solo criterio, ma bisognava tener conto di tutti i dati sperimentali, di tutte le analogie, discutere tutte le congetture e non avere per abbastanza probabile che quella conclusione a cui si giungeva partendo da varii punti di vista.

Il disse chiaramente nella introduzione all'edizione francese del suo Saggio sulla teoria delle proporzioni chimiche (Paris 1819), nel quale riunì e svolse tutti i suoi pensieri intorno alla teoria atomica ed alle applicazioni di essa con maggiore estensione e maturità di quello che prima avea fatto nel suo Saggio sulla causa delle proporzioni chimiche pubblicato il 1813, nel giornale di Thomson.

Ecco come egli si espresse sull'argomento in discorso:

Io mi sono sforzato di determinare il numero di atomi elementari nei corpi composti, ed il peso relativo dell'atomo di ciascun corpo semplice. Alcuni chimici hanno fatto tentativi sullo
stesso soggetto d'un modo arbitrario che io riguardo contrario
allo spirito della scienza. Ma quando dall'altro lato ho voluto

(1) Intendo io per capacità di saturazione il rapporto tra la quantità di ossigeno dell'acido e quella delle basi, sebbene qualche volta anche Berzelius dicesse capacità di saturazione il rapporto tra il peso di tutto l'acido e quello dell'ossigeno delle basi.

trovare punti fissi di partenza non ne ho scoverto un solo che
mi abbia messo in istato di determinare di una maniera decisiva neppure una sola cosa. È stato dunque giocoforza raccogliere insieme una folla di considerazioni indirette e tirarne la
conclusione che mi parve ad un tempo a tutte la più conforme.
È facile capire che tal metodo non condusse a risultati perfettamente certi, e che spesso dovetti restare indeciso riguardo alla
scelta tra numeri egualmente probabili, di cui si doveva pure
adottarne uno nella compilazione delle tavole poste in fine di
guest' opera.

Non si dimentichi che ciò fu scritto al 1818; in seguito coi progressi della scienza potendo disporre di maggiori dati e di maggior numero di considerazioni concordanti acquistò maggiore fiducia nel metodo da lui seguito.

Questo metodo, (non so invero se debba chiamarlo complessivo o ecclettico,) fece dire al Dumas (1) che « Berzelius a cui un lungo « studio dei fenomeni più delicati della chimica avea reso fami-« liare il facies di ciascun corpo,... senza regola esclusiva fissò a « sentimento il peso atomico di ciascun corpo ed in generale si la-« sciò guidare da analogie che una esperienza ulteriore non ha « fatto che confermare. »

Dopo questa breve digressione, ricorderò ora gli altri criterii usati e le altre regole seguite da Berzelius, oltre quella fondata sulla composizione dei sali neutri, per calcolare il *più probabile numero di atomi di ossigeno negli acidi* e però i pesi dei loro atomi composti.

Il numero di atomi di ossigeno ammessi in un'acido dovea soddisfare alla condizione di esprimere in modo abbastanza semplice la composizione non solo dei sali neutri, ma altresì di quelli con eccesso di acido e con eccesso di base e dei sali doppj; i *risultati* di questi varii dati doveano tutti accordarsi per meritare di essere adottati. Questa regola gli fu specialmente di grande ajuto per alcune sostanze le quali sebbene si combinino con alcuni ossidi metallici pure non hanno caratteri acidi decisi, e fra i loro sali non si sa quali dire neutri; ed anche per gli acidi del fosforo e dell'arsenico, dei quali non riuscì trovare sali che potessero chiamarsi neutri e nello stesso tempo si piegassero alla legge del rap-

<sup>(1)</sup> Dissertazione sulla densità di vapore di alcuni corpi semplici Annales de Chimie et de Physique tome L 2 serie 1832 pag. 170.

porto multiplo intero tra le quantità dell'ossigeno dell'acido e di quello delle basi.

Coglierò l'occasione di dòvere chiarire il modo di applicazione di questa regola con alcuni esempii, per esporre estesamente le ragioni sopra appena accennate del numero di atomi di ossigeno ammessi nell'allumina e nei testè indicati acidi del fosforo e dell'arsenico, essendo cose che gettano grande luce sulla genesi e sul valore di tutto il sistema di formule impiegato da Berzelius.

Voglio esporre colle sue stesse parole i motivi per cui assegnò all'allumina 3 atomi di ossigeno.

L'allumina (1) appartiene per le sue proprietà agli ossidi contenenti più di un'atomo di ossigeno, e noi dobbiamo conchiudere
che ne contenga tre, dal fatto che nei suoi composti con altre
basi più energiche, in riguardo alle quali è elettro-negativa,
contiene tre volte la loro quantità di ossigeno; per esempio nei
sali doppii colla potassa e la soda; e nei composti ove si trova
in altre proporzioni il rapporto del suo ossigeno a quello delle
altre basi è il più delle volte multiplo di 3 come 6, 9, 12 etc;
così nella Ganite e nello Spinello, composti il primo di ossido
di zinco ed allumina, il secondo di magnesia ed allumina, e nei
quali l'allumina fa da acido, il suo ossigeno è 6 volte quello
della base(2). Ma nei composti colla glucina, la quale come abbiam
veduto contiene probabilmente 3 atomi di ossigeno, l'allumina
contiene due volte l'ossigeno della glucina: tutte queste circostanze
sembrano indicare che l'allumina contiene 3 atomi di ossigeno.

Questa conclusione da un lato servi di base a molti ragionamenti fatti sulla costituzione atomica di alcuni altri corpi, e dall'altro fu col progresso della scienza sempre più confermata per varie vie, come vedremo nel seguito di questa memoria.

Riguardo agli acidi dell'arsenico e del fosforo il Berzelius dopo ripetuti tentativi di piegare la composizione dei loro sali alla sua legge, dovette arrendersi ai fatti e convincersi che nei fosfati ed arseniati i quali aveano il comportamento dei sali neutri, l'ossigeno

<sup>(1)</sup> Essai sur la théorie des proportions chimiques Paris 1819 p. 148.

<sup>(2)</sup> Ciò fu creduto da Berzelius sino al 1832 fondandosi sopra analisi fatte nel 1804. Nel 1833 Abich dimostrò che nello Spinello, nella Gahnite ed in tutti gli alluminati isomorfi, l'ossigeno dell'allumina era 3 volte quello della base. Questo risultato non mutò anzi confermò la opinione di Berzelius riguardo al numero di atomi di ossigeno ammessi nell'allumina. (Vedi Peggendorfs-Annalen XXIII, p. 305, e Jahresbericht von Berzelius traduzione tedesca. Tubinga 1833 pag. 183 e 184).

dell'acido anidro stava a quello degli ossidi metallici come 5:2, e nei fosfiti ed arseniti spesso come 3:2. È da notare che egli prima del lavoro di Graham poneva la porzione di acqua, che quest'ultimo poi dimostrò far da base, come acqua di cristallizzazione; (non si meravigli il lettore se dovendo esporre il pensiero di Berzelius esprima anch'io i fatti col linguaggio dualistico). Or il rapporto 5:2 o 3:2 non potendo esprimersi con numeri interi più semplici obbligò subito ad attribuire agli acidi fosforico ed arsenico 5 atomi di ossigeno, e 3 al fosforoso ed arsenioso, anche indipendentemente dagli altri fatti i quali come dirò più sotto conducevano alla medesima conclusione. Quando poi nel 1833 il Graham dimostrò che esistevano tre classi distinte di fosfati cioè fosfati normali, pirofosfati e metafosfati, e che il rapporto tra l'ossigeno dell'acido fosforico anidro e la somma dell'ossigeno delle basi, contandovi l'acqua basica, era nei primi come 5:3, nei secondi come 5:2, nei terzi come 5:1, ciò servì di conferma al numero di atomi di ossigeno già attribuito all'acido fosforico anidro, poco importando per questo soggetto il dubbio se alcuni di tali sali dovessero essere chiamati neutri o basici.

L'eccezione che i due acidi fosforico ed arsenico fecero nella legge del rapporto multiplo intero tra l'ossigeno degli acidi e delle basi nei sali neutri fu veramente con sorpresa e direi anche di mal animo accolta da Berzelius—Sulle prime venne a lui e ad altri chimici l'idea che l'arsenico ed il fosforo potessero contenere un'atomo di ossigeno, in modo che gli acidi fosforico ed arsenico (1) ne avrebbero avuti non 5 ma 6 atomi cioè 3 volte quello della base. Questa supposizione era appoggiata a quell'altra che il Berzelius abbandonò tra gli ultimi e colla quale insieme ad altri spiegava le proprietà basiche dell'ammoniaca, cioè che l'azoto non fosse un corpo semplice, ma il primo ossido di un elemento non ancora isolato; e che perciò l'acido nitrico anidro contenesse questo elemento combinato a 6 atomi di ossigeno.

Quando questa supposizione cadde, allora Berzelius chiamò gli acidi dell'arsenico e del fosforo *i soli acidi anomali;* espresse questa anomalia or dicendo che i detti acidi tendevano in modo ecce-

(1) • È una circostanza assai notevole che supponendo contenersi nei radicali di questi acidi un quinto dell'ossigeno necessario a produrre gli acidi in ico, la più parte delle anomalle spariscono e queste tre sostanze ubbidiscono alle medesime leggi che tutte le altre. Nondimeno, come l'esperienza non l'ha dimostrato, bisogna attenersi ai fatti conosciuti. • (Essai sur la théorie etc. p. 36).

Digitized by Google

zionale a fare anche cogli alcali sali basici dotati dell'apparenza dei neutri, or dicendo che questi acidi faceano sali neutri la cui composizione era governata da leggi speciali, e varie congetture fece per trovare agli atomi di questi acidi una costituzione diversa da quella di tutti gli altri acidi a cui potesse essere attribuita la cagione di tale anomalia.

Voglio trascrivere le seguenti parole tratte dal Saggio sulle proporzioni chimiche (Paris 1819, p. 34) come quelle che esprimono in modo chiaro il suo pensiero sul soggetto in discorso.

• La combinazione degli atomi composti siegue un'altra legge che • la ristringe in limiti ancora più stretti. Osservai questa legge • nelle mie prime esperienze sulle proporzioni chimiche, e come • in seguito nel corso di molti anni di lavori non avea trovato • alcuna eccezione, così la credei generale. Io avea osservato che • nella combinazione di due corpi ossidati il rapporto tra essi è • un multiplo per 1, 2, 3 etc., cioè per un numero intero dell'os-• sigeno dell'altro.

Se la combinazione avviene tra due solfuri il solfo dell'uno
è anche un multiplo intero del solfo dell'altro. Ne tirai la conclusione che la combinazione tra due corpi composti che hanno
comune l'elemento elettro-negativo si fa sempre in un rapporto
tale che l'elemento elettro-negativo dell'uno è un multiplo intero
di quello dell'altro.

Ma benchè questa legge regga il più gran numero di combinazioni di atomi composti trai corpi ossidati, pure si trovano
alcune eccezioni le quali non si mostrano accidentalmente qua
e là negli ossidi in generale, ma si limitano a certi acidi i quali
hanno ciò di comune che il loro radicale dà due acidi in cui
le diverse quantità di ossigeno sono come 3:5. Sono gli acidi del
fosforo dell' arsenico e dell' azoto, se si considera quest' ultimo
come una sostanza semplice. Ma evvi anche per questi acidi una
legge che regola la loro combinazione con altri ossidi in guisa
che il numero di atomi di ossigeno nell'ossido è di uno o molti

• quinti e più raramente di uno o molti decimi cioè  $\frac{1}{5}$   $\frac{3}{10}$   $\frac{2}{5}$   $\frac{3}{5}$ 

• del numero di atomi di ossigeno degli acidi in ico, e di  $\frac{1}{3}$  o  $\frac{2}{3}$ 

• di questo medesimo numero negli acidi in oso. Se dunque la

« legge che assegna limiti alle combinazioni degli atomi di questi

« acidi con altri ossidi non pare per il momento la stessa che re-

« gola la combinazione degli altri corpi ossidati, ciò siegue per-

• chè essa è particolare a questi acidi. •

Poco dopo si avvide che l'acido nitrico rientrava nella legge comune e perciò l'anomalia rimase ristretta agli acidi del fosforo e dell'arsenico, tenendo conto dei soli ossidi decisamente acidi. Gli studii poi del Graham nel 1833 confermarono e definirono meglio tale anomalia.

Esporrò ora colle stesse parole del Berzelius quel criterio generale che servì più degli altri per dedurre il numero di atomi di ossigeno in tutti i numerosi composti binarii fatti da questo elemento, e che fu anche applicato agli acidi.

• Se un radicale combustibile può combinarsi coll'ossigeno in • molte proporzioni, si cercano queste proporzioni, si comparano • e si riduce il risultato di questo esame al più semplice numero • di atomi possibile. È allora probabile che questi numeri indicano • gli atomi di ossigeno in ciascuno dei differenti gradi di ossi-• dazione. •

Questa regola, come facilmente si scorge, non è che la traduzione nel linguaggio della teoria atomica di quella stessa che l'avea guidato nei primi lavori sperimentali da me sopra ricordati per verificare ed applicare sulle orme di Dalton e Wollaston la legge delle proporzioni multiple ai composti dell'ossigeno—Quel che allora per es. espresse dicendo essere l'acido solforoso il secondo ed il solforico il terzo grado di ossidazione, poi espresse dicendo contenere il primo 2 atomi di ossigeno ed il secondo 3. Per ciò anche, quando esperienze esatte dimostrarono che l'ossigeno nei due acidi dell'arsenico e nei due del fosforo è come 3:5, non rimase al Berzelius alcun dubbio che negli acidi arsenioso e fosforoso dovessero ammettersi 3 atomi di ossigeno e nel fosforico ed arsenico 5. Su ciò, egli disse: « non evvi alternativa possibile e resta unicamente a decidere se il radicale è un atomo o due » (1).

Così intorno al numero di atomi di ossigeno degli acidi dell'arsenico e del fosforo giungeva alla medesima conclusione tanto comparando i due gradi di ossidazione dello stesso elemento, quanto esprimendo coi numeri interi più semplici il rapporto tra l'ossi-

<sup>(1)</sup> Traité de Chimie par-Berzelius 4<sup>a</sup> edizione elemanna tradotta da Valerius, Bruxelles 1838 tome 2<sup>o</sup> p. 259.

geno dell'acido e l'ossígeno delle basi nei varii sali fatti da tali acidi.

• Or quando avviene, egli disse, che il risultato tirato dalla se-• rie di ossidazione si accorda col numero dedotto dalla capacità

« di saturazione, si può ammettere con sufficiente certezza che

« questo numero è il vero » (1).

Ed il Berzelius nel fissare il numero di atomi di ossigeno contenuto negli atomi composti degli acidi inorganici come quelli dell'azoto, del cloro etc. giunse sempre alla medesima conclusione per le due vie indicate, quando poterono tutte e due battersi. Inoltre egli trovò che tutti gli altri acidi inorganici, eccetto quelli dell'arsenico e fosforo, ubbidivano alla sua prediletta legge, cioè facevano sali neutri o normali nei quali l'ossigeno dell'acido anidro diviso per l'ossigeno della base dava un quoziente intero, e questo quoziente indicava precisamente quel numero di atomi di ossigeno che si era condotti ad ammettere nell'acido dalla comparazione dei varii gradi di ossidazione dell'elemento combustibile che egli chiamava radicale dell'acido.

Questo fatto confermo la sua fiducia nel metodo di '.edurre dalla sola capacità di saturazione il numero di atomi di ossigeno di un acido, sia organico sia inorganico, sia di due sia di più elementi, quando gli altri criterii non potevano essere impiegati; e produsse l'effetto che gli atomi composti di tutti gli acidi anidri energici nel sistema di Berzelius esprimevano di preferenza quantità equivalenti, cioè quantità che si combinavano alle stesso quantità di acqua o di qualsiasi altra base, eccetto soltanto gli acidi anidri del fosforo e dell'arsenico battezzati per anomali, i cui atomi composti valevano or per 1, or per 2, or per 3 atomi degli altri acidi, combinandosi or ad 1, or a 2, or a 3 volte la quantità di acqua o di altra base a cui si combinavano gli atomi dell'acido solforico, solforoso, carbonico, nitrico, clorico, perclorico, acetico, ossalico etc. etc.

Gli atomi composti poi di tutti i sali, contando trai sali quelli dell'acqua, cioè gli ordinarii acidi, doveano per lui contenere juxtaposti intatti gli atomi degli acidi anidri e delle basi, e però i pesi degli atomi dei sali erano eguali alla somma dei pesi degli atomi degli acidi anidri e delle basi, qualunque poi fosse il numero di atomi elementari attribuiti agli uni e all'altre. Intorno a ciò il Berzelius non ebbe mai il menomo dubbio, la menoma esitazione, non

(1) Loc. cit. p. 239.

seppe neppur capire che se ne potesse cercare una prova, poichè ciò costituiva il fondamento e dirò anche l'essenza della teoria dualistica addizionale, la quale si era indissolubilmente tessuta a tutte le sue idee, a tutti i suoi giudizii.

Nella sua lunga vita scientifica egli mantenne costantemente il concetto che espresse nella sua prima esposizione della teoria atomica colle seguenti parole e che fedelmente ripetè in tutti i trattati successivi.

Quando atomi di due corpi differenti sono combinati, ne risulta un atomo composto, ove noi supponiamo che la forza che
produce la combinazione sorpassa infinitamente l'effetto di tutte
le circostanze che tendono a separare meccanicamente gli atomi
uniti.

• Quest' atomo composto deve essere considerato tanto meccani-• camente indivisibile quanto l'atomo elementare.

Questi atomi composti si combinano ad altri atomi composti,
donde risultano atomi ancor più composti. Quando questi si combinano tra loro producono atomi di una composizione ancora
più complicata. È essenziale di distinguere questi diversi atomi.
Noi li divideremo in atomi di primo, di secondo, di terzo ordine
etc. etc. » (Essai sur la théorie des proportions — Paris 1819, pag. 26).

Oltre ai due criterii principali teste indicati per contare il numero di atomi di ossigeno esistenti negli acidi anidri, altri sussidiarii furono spesso invocati da Berzelius, sopratutto quando i primi due non poterono essere usati contemporaneamente o non bastavano per verificarsi reciprocamente.

Così nel caso di alcuni acidi anidri i quali, sia perchè erano gli unici gradi di ossidazione dei rispettivi radicali, sia per altre ragioni, non offrirono i dati per dedurre direttamente dalla serie di ossidazione il probabile numero di atomi di ossigeno contenuti nei loro atomi composti, suppli a tal difetto qualche volta collo studio della serie dei composti del solfo nella quale non di rado esistevano termini corrispondenti a quelli mancanti nella serie dei composti dell'ossigeno, più frequentemente coll'analogia che tali acidi aveano con altri dei quali si era potuto determinare il numero di atomi di ossigeno, poggiandosi solidamente su varie considerazioni alla volta.

Egli anzi si studiò di diminuire quel tanto di vago e d'indeter-, minato che eravi nell'apprezzamento di tali analogie deducendo dai fatti noti è da congetture più o meno probabili alcune regole generali sul numero limitato di atomi che possono combinarsi, e sul rapporto tra questo numero e le proprietà dei composti che risultano.

Sin dai primi passi fatti nella applicazione della teoria atomica alla interpetrazione dei fatti chimici si avvide che non bastava dimostrare che i corpi sono composti di atomi indivisibili, poichè, continua egli « non seguirebbe da ciò che i fenomeni delle propor- zioni chimiche, sopratutto quelli che abbiamo osservato nella na-• tura inorganica, devono necessariamente aver luogo. Bisogna • ancora l'esistenza di certe leggi che regolano la combinazione • deali atomi ed assegnano certi limiti al loro numero: impercioc-• chè è evidente che se un numero indeterminato di atomi di un · elemento potesse combinarsi con un numero equalmente indeter-• minato di atomi di un'altro elemento, ne nascerebbe un numero • infinito di combinazioni, tra l'una e l'altra delle guali la diffe-« renza nelle quantità relative dei principii costituenti sarebbe così • piccola da sfuggire alle nostre esperienze . . . . È nella cono-• scenza delle leggi secondo cui la combinazione degli atomi tanto • semplici che composti sono limitati nella natura inorganica che • consiste la teoria delle proporzioni chimiche.

Noi ignoriamo la causa dei limiti assegnati alle combinazioni
degli atomi tra loro, e non possiamo ancor fare su questo soggetto alcuna congettura ammissibile. Forse in avvenire questa
materia sarà rischiarata dallo studio della forma geometrica degli atomi composti. >

Da quest'ultimo periodo è facile accorgersi che le idee del Wollaston espresse colle parole da me citate a pag. 15, e contenute in quella memoria da cui Berzelius ebbe la prima notizia della teoria atomica, non rimasero inoperose nella di lui mente (1). Egli era

(1) Piacemi qui inserire una nota che Berzelius pose a pag. 24 del suo Saggio sulla teoria delle proporzioni chimiche (Parigi 1819), a fine di dimostrare come egli svoltava da tutti i lati e discuteva il concetto geometrico atomistico accennato da Wollaston (vedi pag. 15) e richiamava l'attenzione dei chimici sullo studio di quei fatti che condussero poi alla scoverta dell'isomorfismo e dei rapporti trai volumi atomici, e che condurranno forse tra non guari ad una teoria che connette la cost.tuzione atomica alla forma cristallina di ogni composto.

Quanto alla grandezza relativa degli atomi semplici, non abbiamo ragioni solide
su cui fondare le nostre congetture. È possibile che sieno tutti della medesima grandezza, ma in tal caso è difficile concepire perché non sono egualmente pesanti, tanto
più che le esperienze di Newton sul pendolo mostrano che la stessa quantità di ma-

222

inoltre convinto che queste leggi sul numero di atomi che si combinano doveano contenere e spiegare il nesso che deve esistere tra le proprietà dei composti e la loro costituzione. Il numero di « atomi semplici in un atomo composto, egli disse, deve necessa-« riamente influire sulla forma di tale atomo composto e per con-« seguenza sulle sue proprietà; egli è permesso di credere che gli « ossidi i quali contengono lo stesso numero di atomi di ossigeno « hanno comuni alcune proprietà generali che li distinguono da « quelli che ne contengono di meno o di più, e per mezzo delle « quali, in mancanza di altri dati, si possono fare con sufficiente « probabilità congetture sul numero di atomi di ossigeno eontenuti « in alcuni composti. »

Certamente il rigor della logica induttiva avrebbe richiesto che fosse prima bene stabilito sopra solide basi il numero di atomi esistenti in un grandissimo numero di composti, per poi dedurre ed applicare a casi nuovi le leggi che regolano tale numero e le relazioni di esso colle proprietà dei corpi. Ma lo stato della scienza al momento che Berzelius incominciò l'applicazione della teoria atomica non gli permise seguire questo metodo rigoroso. Non avendo egli potuto scoprire unico punto di partenza fisso per determinare il numero di atomi nei composti, (mi esprimo qui colle sue stesse parole sopra inserite,) dovette riunire una folla di considerazioni indirette ed adottare quella conclusione che con tutte alla volta si

teria gravita egualmente e negli atomi la differenza non può spiegarsi colla porosilà della materia. È anche possibile che sieno di grandezza differenti tra certi limiti, e da ciò può venire la differenza nelle forme regolari che prendono la p-ù
gran parte dei composti inorganici; perché se tutti gli atomi avessero la medesima
grandezza, bisognerebbe che un egual numero di atomi differenti, uniti di un modo
simile dessero una forma simile agli atomi composti; in guisa che, per esempio, le
molecole integranti del solfato di calce anidro, del solfato di barite e del solfato
di stronziana dovrebbero avere lutte la stessa forma, essendo probabilmente eguale
il numero degli atomi ed eguale la maniera come sono combinati.

• Trattasi nello stesso tempo di sapere se la grandezza (volume) di questi atomi è • in ragione del loro peso, ciò che pare difficile ad ammettersi, perchè in tal easo • l'atomo del platino sarebbe 182 1/2 volte, e quello dell'ossigeno 15 volte più grande • dell'atomo dell'idrogeno. Noi troviamo al contrario che quando l'acqua, che riguar-• diamo composta di 2 atomi di idrogeno ed 1 di ossigeno, cristallizza, la forma che • prende ha gli stessi angoli che risulterebbero dalla juxtaposizione di tre sfere di • eguale grandezza, o che si trovano in una forma di cristallo prodotta dalla riunione di molte molecole composte di sfere eguali. Se dungue si rogliono pesare le • differenti ragioni che potrebbero servire di fondamento alle nostre congetture su • questo soggetto, non se ne troverà alcuna che faccia traboccare la bilancia da un • lato; lo studio proseguito della cristallotomia, delle forme primitive e delle mole-• cole integranti, aumenterà senza dubbio col lempo i nostri lumi a questo riguavdo.-

Digitized by Google

accordasse, e tra queste considerazioni dovette comprendere spesso alcune congetture sui limiti del numero di atomi che si combinano e sul nesso di tal numero colle proprietà dei composti. Nel far ciò pare invero che egli si fosse qualche volta aggirato in un circolo vizioso, invocando in conferma dei numeri di atomi ammessi in alcuni composti quelle leggi che poi trovava avvalorate dalla comparazione di tali stessi numeri. Ma non bisogna far rimprovero a Berzelius di aver sulle prime tirato conclusioni da un piccolo numero di fatti particolari, di essersi sforzato ad indovinarne le leggi e le cause inventando spesso ipotesi, poichè è in cotesto modo che si spinge il progresso della scienza e si aprono nuovi campi d'indagini sopratutto nella chimica (1), nella quale i fatti non si rivelano a chi non ne va in cerca. L'importante è di assegnare alle conclusioni dedotte da pochi fatti ed alle ipotesi il grado di probabilità che hanno e non attaccarsi ad esse con tal pertinacia che impedisca di modificarle o abbandonarle, guando il progresso della scienza il richiede. Questa massima ebbe e predicò sempre il Berzelius, come facilmente rilevasi dai seguenti brani tratti dall'introduzione al suo libro più volte citato sulla teoria delle proporzioni.

È impossibile di riunire la conoscenza di una folla di fenomeni senza tentare di classificarli sotto rapporti generali, e dopo
aver trovato, o almeno aver creduto trovare questi rapporti, non
è possibile astenersi dal fare congetture sulle loro'cagioni. Questa riflessione mi serva di scusa per aver confuso nelle pagine
seguenti la relazione di un piccol numeso di fatti e di leggi che
pajono regolare questi fatti con un gran numero di congetture
sulle loro cause interne.

Io non pongo in queste congetture maggiore importanza di
quella che merita una qualsiasi congettura; io non ho un vero
convincimento della loro conformità all'interna natura delle cose,
ho voluto soltanto dimostrare come è possibile che essa sia. Molte
altre congetture saranno senza dubbio poste avanti col tempo:

(1) Ecco alcune parole di Berzelius che esprimono cose vere ai suoi tempi ed aj nostri.

• Non può ne arsi al giudizio dell'uomo la facoltà di indurre da circostanze indi-

- relte l'esistenza di falli che nel momento non possono essere direttamente provati.

- Se perché si può abusare di questa facoltá, se ne volesse escludere l'applicazione,

• alla chimica, ove è più necessaria che in molle altre scienze, si cadrebbe senza dub-

· bio in un eccesso. · (Essai sur la théorie des proportions chimiques Paris 1819 p. 121).

« il campo ove cessa l'esperienza e le opinioni individuali e diver-

« genti dei dotti trascinano ciascuno per diversa via è tanto va-

« sto che si presenteranno un grandissimo numero di modi di spie-

« gare conformi alle probabilità.

La sola vera maniera di studiare la teoria della scienza sarà
come è stato sinora di cercare tutti i varii mezzi di spiegare i
fenomeni, di comparare le loro probabilità, ma non essere mai
convinto che una spiegazione anche probabilissima sia certa; altrimenti non si conosceranno giammai i limiti tra ciò che si sa
come certezza e ciò che si sa come semplice probabilità e ciascun tentativo teoretico tenderebbe a farci traviare. Avviene delle
ipotesi nell' impero delle scienze come delle voci che corrono in
politica; hanno sempre qualche fondamento che le rende probabili, ma si avrebbe torto di prestarvi piena fede prima che sieno
del tutto confermate.

Molti dotti inglesi m'hanno fatto il rimprovero d'aver tirato
conclusioni generali da un troppo piccolo numero di fatti particolari. Questo rimprovero non è senza qualche fondamento, ma
chiunque intraprende una ricerca deve affrontarlo. La nostra
unica risorsa è di tirare conclusioni generali dalla esperienza
che si ha e di rettificarle in seguito colla nuova esperienza che
si acquista, la quale qualche volta le conferma, qualche volta
le confuta. >

A queste savie massime di logica scientifica egli fu abbastanza fedele, (salvo nelle cose strettamente attenenti al dualismo addizionale che tenne sempre come sicuro punto fisso di partenza fuori di ogni discussione); modificò più volte e spesso mutò radicalmente le sue congetture sulle leggi intorno ai limiti del numero di atomi che possono combinarsi ed al rapporto di tal numero colle proprietà chimiche dei composti risultanti; e così mano mano pervenne ad un sistema di formule e di pesi atomici degli elementi che tenne conto di tutti i fatti noti e li spiegò nel modo più probabile che si potea, stando irrevocabilmente fedele al dualismo addizionale.

Ma queste variazioni accennate sopra alcune particolarità della teoria delle proporzioni influirono soltanto nella costituzione assegnata agli ossidi metallici ed anche un poco nell'interpetrazione data alla quantità di radicale esistente nell'atomo di qualche acido. ma non mai nella determinazione del numero di atomi di ossigeno contenuti in tali atomi composti, e perciò dei pesi di questi ultimi riferiti a quello dell'ossigeno. I ragionamenti da lui fatti a tal fine non implicarono altre ipotesi che le due seguenti:

1º Il numero di atomi di ossigeno in un acido è quello che esprime nel modo più semplice e con interi nello stesso tempo da un lato i rapporti tra l'ossigeno dell'acido e delle basi nei varii sali, dall'altro lato i rapporti tra le varie quantità di ossigeno combinate allo stesso peso di radicale nell'acido e negli altri termini della serie di ossidazione.

2º. Gli acidi che hanno comune una certa somma di proprietà generali contengono lo stesso numero di atomi di ossigeno.

Coteste analogie da Berzelius sulle prime indovinate a sentimento, come a ragione disse Dumas, furono dopo confermate nella massima parte e divennero caratteri sicuri per mezzo dell'isomorfismo scoverto da Mitscherlich; ed inoltre esse furono il più delle volte criterii ausiliarii per riverificare la costituzione atomica già attribuita ad un acido, in rarissimi casi l'unico o il principale argomento da cui era dedotta.

Le cose ora dette faranno meglio intendere la cagione del fatto esposto a pag. 32:cioè di essere stato i pesi degli atomi composti degli acidi ed il numero di atomi di ossigeno ammessovi *la pietra angolare* dell' edificio delle formule (1) di Berzelius nella chimica inorganica ed organica, e chiariranno, *circoscrivendo nei veri suoi limiti*, la parte che ebbe nell'insieme del suo sistema la regola da lui prediletta di dedurre dalla capacità di saturazione i pesi degli atomi composti degli acidi. Il lettore si accorgerà nel seguito di questa memoria, specialmente quando si tratterà dell'applicazione della teoria atomica alla chimica organica e della genesi delle formule, dall'esame delle quali il Gerhardt prese le mosse della sua riforma, della ragione che mi ha fatto tanto fermare e dirò anche girare intorno a questo soggetto.

Mi resta a dir qualche parola sugli acidi borico e silicico. Essi furono quelli che offrirono a Berzelius minor numero di dati per determinare il peso e la costituzione dei loro atomi. Non potè invocare la seric di ossidazione, perchè erano i soli composti ben definiti che egli conobbe dell'ossigeno col boro e col silicio; il numero dei sali che essi e sopratutto il silicico faceano colle medesime

<sup>(1)</sup> Quando qui, ed altrove, dico formule intendo parlare delle cose da tali formule rappresentate cioè della costituzione e del peso attribuito agli atomi dei corpi composti, e perciò anche delle teorie e delle considerazioni sulle quali tali cose si fondano.

basi era così grande e così varia la composizione, che potea con pari semplicità spiegarsi attribuendo all'acido tanto 1 che 2, che 3 o 6 atomi di ossigeno. Non era facile dire quale fosse, per esempio, trai varii silicati il più o meno neutro. Nè l'uno nè l'altro presentarono a lui un sufficiente numero di analogie con altri acidi; neppure dopo essere stato scoverto l'isomorfismo ebbe dati che diminuissero la sua incertezza: e a quelli dedotti dalla densità del vapore dei corpi composti dava un valore ben secondario, come vedremo meglio in seguito. Egli si appigliò all' ipotesi che gli parve più semplice, ed ammise sì nell'acido borico (1) che nel silicico 3 atomi di ossigeno-In appoggio a tale supposizione per l'acido borico invocò la composizione dei fluoruri doppii, nei quali il fluoro del fluoruro di boro è 3 volte quello del fluoruro metallico e non disprezzò questa volta l'argomento portato dal Dumas e fondato sulla densità di vapori del cloruro e fluoruro di boro; per l'acido silicico invocò sopratutto l'analogia di composizione del solfato doppio di allumina e potassa (allume) col silicato doppio di allumina e potassa (feldispato), che come egli disse, è la combinazione di silice la più comune nel regno inorganico. Ammettendo nella silice tre atomi di ossigeno la composizione del feldispato  $KO, SiO_3 + Al_{2O_3}, 3SiO_3$  è espressa di tal maniera che se si cambia il silicio collo solfo si ottiene l'allume (diseccato)=K0,S03+Al203,3S03. « Se invece si vo-« lesse ammettere che l'acido silicico contiene 2 atomi di ossigeno • la formola del feldispato diverrebbe 2K0,3SiO<sub>2</sub>+2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,9SiO<sub>2</sub>, di • cui l'ultimo termine offre 2 atomi di base e 9 di acido. Ora gli • altri composti sinora conosciuti non offrono esempio di una simile « composizione. » (Traité de chimie Bruxelles 1838, t. 2°, p. 269). Questo argomento fu per lui così forte che gli fece respingere ogni altra conclusione tirata da altri fatti. « Se noi dirigiamo, egli pro-« siegue a dire, la nostra attenzione sui composti del silicio coi « corpi alogeni, specialmente col fluoro, e sulla proporzione secondo • cui il fluoruro di silicio combinasi con altri fluoruri si è tal-

(1) Berzelius sulle prime credè che nell'acido borico fossero 6 atomi di ossigeno, avendo preso il borace *come il prototipo dei borati neutri;* poi mutò di avviso avendo conosciuto molti borati nei quali l'ossigeno dell'acido era 3 volte quello della base, cioè il borato di magnesia trovato da Woehler, quello di argento ottenuto da H. Rose, e quello sodico che egli stesso preparò facendo agire tanto per via secca che per via umida il boroce sul carbonato sodico. Allora riguardò il borace come un bisale (sale acido) benchè reagisca alcalino come i bicarbonati degli alcali. Le cose qui accennate dimostrano sempre più come egli desse la preferenza agli argomenli dedotti dal rapporto tra l'ossigeno dell'acido e quello della base nei sali neutri per composizione.

.

« mente portati a considerare il fluoruro di silicio come un com-· posto di 4 alomi di fluoro ed uno di radicale, e perciò ad am-« mettere nell'acido silicico 2 atomi di ossigeno, che bisogna l'as-« surda formula del feldispato a cui si è condotti da tale ultima • ipotesi, per impedirci di accettarla. Checchè di ciò ne sia, non si « sa invero perchè mentre per il boro questi composti (lluoruri • doppii) danno lo stesso risultato che l'acido, il contrario ha luogo • di una maniera tanto evidente per il silicico. » Bisogna però notare che non ostante il grande valore dato allo argomento della composizione del feldispato, pure il Berzelius non assegnò alla conclusione tiratane che un mediocre grado di probabilità, come è chiaramente manifestato nelle seguenti sue parole: « La determina-• zione del numero di atomi per l'acido silicico è intacccata di • molta incertezza, e non è per così dire basata che sopra pro-• babili congetture. > Inoltre la costituzione assegnata all'acido silicico era cosa indipendente dalle altre parti del suo sistema di formule, e però potè essere mutata senza punto alterarlo nell'insieme. Di fatto quando agli argomenti portati da Gaudin, (1) Kühn, (2) Einbrodt, (3) Naumann, Brooke, Miller, Gmelin e da me (4) in favore della formula SiO<sub>2</sub>, si aggiunse quello tratto dall'isomorfismo dei fluosilicati coi fluostannati scoverto da Marignac (5) e dell'acido stannico coll'acido silicico dimostrato in certi casi da Gustavo Rose (6), allora i più fedeli seguaci del sistema atomistico di Berzelius credettero compire questo suo sistema abbandonando la formula SiO<sub>3</sub> da lui prescelta per la silice, ed accettando invece quella con 2 atomi di ossigeno.

A produrre questo effetto non erano bastate la dimostrazione data da Gaudin nel 1833, per mezzo delle densità gassose del fluoruro e cloruro di silicio già note, e quella data da me in maggio 1858, giovandomi delle determinazioni fatte delle densità dei vapori de-

(1) Annales de Chimie et de Physique tome 52 (1833) p. 113.—Ricerche sulla struttura intima dei corpi inorganici definiti elc.

(2) Strochiometrie III.

(3) Annalen der Chemie un Pharmacie tome 55 p. 333.

(4) Nota sulle condensazioni di vapore-Nuovo Cimento vol. VII, fascicolo di maggio 1858.

(5) Archives des sciences physiques et naturelles Nouvelle période tome 2° (giugno 1858) p. 89.

(6) Sull' isomorfismo degli acidi stannico, silicico e zirconico (ossido di zirconio). Annalen der Physik und Chemie von Poggendorff (1859) t. 107, p. 602. Rose dimostrò l'isomorfismo dell'acido stannico col composto ZrO2,SiO2 (circonio o giàrgone).



gli cteri silicici e della loro genesi per l'azione del cloruro silicico sugli alcooli; poichè l'una e l'altra dimostrazione erano fondate sulla direttà e rigorosa applicazione della teoria di Avogadro e di Ampère, cioè della proporzionalità dei pesi molecolari colle densità gassose tanto nei corpi semplici che nei composti; e questa teoria, come dimostreremo meglio in seguito, non era stata allora creduta generale e rigorosamente applicata da nessun' altro chimico; neppure dal Dumas, il quale, essendosi limitato a cercare quelle formule cui corrispondessero rapporti numerici più semplici trai volumi dei componenti e dei composti, preferi alla formula Berzeliana SiO<sub>3</sub> l'altra SiO, o Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e poi anche non vi insistette (1); e neppure dal Gerhardt il quale usò per l'acido silicico la formula SiO proposta da Dumas ed accettata da Ebelmen, (2) e non applicò la teoria di Avogadro che ad alcuni casi e soltanto indirettamente, anzi ne combattè la generalità nel modo il più esplicito (3).

Le sole ragioni che valsero nell'animo dei chimici per fare accogliere la formola  $SiO_2$  furono dello stesso genere di quelle che guidarono il Berzelius nella scelta delle sue formule.

Col progresso della scienza avvenne che da un lato l'isomorfismo dei composti del silicio con quelli dello stagno accrebbe il peso degli argomenti dedotti dalla composizione dei fluosilicati e dallo ste sso Berzelius esposti in favore della formula  $SiO_2$ , dall'altro lato la discussione sulla composizione dei silicati scemò il valore al solo argomento da lui invocato in favore dell'altra formola  $SiO_3$ , quello cioè tratto dalla composizione del feldispato: a ragione dunque si può dire che se egli avesse continuato a vivere sino al 1858, l'opinione che attribuiva all'acido silico 2 atomi di ossigeno avrebbe preso nella sua mente il di sopra su quella che gliene attribuiva 3. L'essersi poi per la via dell'applicazione della teoria di Avogadro giunti, anche in questo caso, alla medesima conclusione a cui con-

(1) Dumas nel 1837 rappresentò l'equivalente del silicio col mumero 21, adottando perciò per l'acido silicico la formuta SiO<sub>3</sub> (Comptes rendus de l'Acad. des sciences, séanse du 9 nov. 1837). Tanto è vero che egli avea del tutto abbandonato la teoria di Avogadro e di Ampére la quale avea ispirato i primi suoi lavori sulle densità dei vapori.

(2) Annales de Chimie et de Physique 3<sup>a</sup> serie tome XVI, p. 129.

(3) Questo cenno basta a dimostrare la verità di quanto dissi nella mia lettera a De-Luca del 12 marzo 1858, e più estesamente esposi nel congresso chimico tenuto nel 1860 in Carlsruhe; cioè essere tanto erroneo considerare il Gerhardt quale il ristoratore della teoria di Avogadro, quanto il credere essere egli tornato al sistema atomistico del Berzelius.



dussero gli argomenti puramente chimici e l'isomorfismo, fu uno dei tanti esempii i quali dimostrarono come questa teoria dia risultati concordanti con tutti i dati fisici e chimici, purché sieno interpetrati colla mente libera dal pregiudizio del dualismo addizionale, e perciò contribuirono, più che le dimostrazioni fisico-matematiche, ad attirare su di essa; dal 1858 in poi, sempre più la fiducia dei chimici. Ciò estesamente dimostreremo a luogo più opportuno nella continuazione di questa memoria. Per ora conchiuderò l'esposizione di questa parte fondamentale del sistema di formule di Berzelius, riguardante il numero di atomi di ossigeno negli acidi ed i pesi dei loro atomi composti, con alcuni esempii numerici tirati da una qualunque delle edizioni del suo trattato di chimica, a fine soltanto di servirmene come mezzo di dire con maggiore brevità molte delle cose che seguiranno.

Nome dell'acido	Numero di atomi di ossigeno ammesso nel suo atomo composto	Peso di tal nur ro di atomi di sigeno, facen ==100 il pes di un sol atom di ossigeno	os- ido al p o mo n	so del radica combinato peso di ossige indicato pella colonna precedente	eno rife a al	eso dell'atomo composto dell'acido, erito s'intende l'atomo di os- sigeno=100
Acqua	1	100	+-	12,48		112,48
Acido nitrico	5	500	+-	177;04		677,04
» nitroso	3	300	+`	177,04	==	477,04
<ul> <li>clorico</li> </ul>	.5	500	+	442,65		942,65
<ul> <li>cloroso</li> </ul>	.3	300	+	442,65	• ===	742,65
fosforia	eo <b>5</b>	500	+	392,28	==	892,28
<ul> <li>fosforo</li> </ul>	so <b>3</b>	300	+	392,28	=	692,28
arsenio	o 5	500	+	940,08		1440,08
arsenia	)SO <b>3</b>	300	+	940,08		1240,08
solforia	co 3	300	+-	201,16	-	501,16
» solforo:	so 2	200	+	201,16		401,16
<ul> <li>selenic</li> </ul>	0 3	300	+-	494,58	-	794,58
<ul> <li>selenio</li> </ul>	so <b>2</b>	200	+	494,58		694,58
<ul> <li>carbon</li> </ul>	ico 2	200	+-	76,44		276,44
» ossalic	0 3	300	+	152,88	=	452,87
» borico	3	300	+	136,20	=	436,20
Allumina	3	300	+	342,33	=	642,33

Dirò ora le ragioni per cui la quantità di radicale esistente nell'atomo composto degli acidi, la quale fu dai seguaci di Dalton e 30 Wollaston considerata sempre come unico atomo, fu da Berzelins invece, ora considerata come unico atomo, or come la somma di due, e mi sforzerò di fare bene intendere gli effetti che da questa veduta derivarono sull'intero suo sistema di formule, cioè sul modo come svolse ed applicò la teoria atomistica.

(La continuazione nel fascicolo vegnente)

# Sulla sintesi dell'alcool propilico normale per messo dell'alcool etilico

## di A. BOSSI. (1)

Gli alcooli per le proprietà svariate di cui sono dotati e pei numerosi prodotti a cui danno origine in virtù di reazioni semplici e nettissime costituiscono incontestabilmente la classe dei corpi più interessanti della chimica organica; quindi tutto quanto può riguardare la loro storia merita di essere notato.

Con un lavoro precedente sulla natura dell'acido caproico ottenuto dal cianuro d'amile (2) dimostrai la possibilità, nella serie grassa, di passare da un alcool al suo omologo superiore, profittando da un lato della singolare proprietà degli eteri cianidrici di trasformarsi, sotto l'influenza degli agenti idratanti, in ammoniaca e nell'acido che corrisponde all'alcool immediatamente superiore a quello da cui deriva l'etere scomposto (Dumas, Malaguti e Leblanc), dall'altro della trasformazione di questi acidi nelle rispettive aldeidi, allorchè se ne distilla il sale calcico con formiato dello stesso metallo (Piria, e Limpricht); e finalmente della conversione delle aldeidi in alcooli per l'azione dell'idrogeno nascente svolto con amalgama di sodio (Wurtz). Mettendo in pratica queste diverse reazioni potei infatti risalire dall'alcool amilico al suo omologo superiore l'alcool caproico.

Volendo verificare la generalità di questo interessante metodo di sintesi degli alcooli, che esperienze posteriori al miò lavoro dianzi citato erano venute a contrastare, e approfondire meglio la natura degli alcooli che con tal mezzo si possono ottenere, ciò che riesce

(2) Nuovo cimento XVIII, 39 (1863).

230

<sup>(1)</sup> Un sunto di questa memoria è già stato pubblicato nei Compt. rend. LXX, 129 (gennajo 1870).

di un'importanza capitale dopo la scoperta di alcooli isomeri, giudicai convenisse sotto tutti i rapporti farne l'applicazione all'alcool propilico, convertendo cioè il cianuro d'etile in acido propionico e quest'ultimo in aldeide ed in alcool propilico.

Il cianuro d'etile impiegato alla preparazione dell'acido propionico che servì alle mie esperienze è stato ottenuto scaldando in tubi chiusi, per due giorni, tra  $100^{\circ}$   $110^{\circ}$ , un miscuglio di cianuro potassico in polvere e di cloruro d'etile sciolto in tre volte circa il suo peso d'alcool a 85 p $_{00}^{\circ}$ . La soluzione alcoolica di cianuro etilico così ottenuta, fortemente colorata in bruno e di un odore forte e nauseante, separata colla filtrazione dai cristalli di cloruro potassico e dall'eccesso di cianuro alcalino impiegato, tal quale, venne fatta bollire con potassa in polvere in un apparecchio a distillazione a ricadere finchè cessò intieramente lo sviluppo d'ammoniaca. In questa ben nota reazione tra la potassa e il cianuro di etile, che si può esprimere colla seguente equazione:

$$C_{2}H_{5}$$
, CN+KHO+H $_{2}O = \frac{C_{3}H_{5}O}{K} \Big\{ O + H_{3}N.$ 

insieme all'ammoniaca, che si è sprigionata, si produsse propionato potassico, che rimase sciolto nel liquido alcoolico. Cacciato l'alcool colla distillazione, il propionato potassico residuo, distillato con acido solforico diluito, fornì acido propionico libero.

# ALDEIDE PROPIONICA.

Per ottenere dall'acido propionico l'aldeide corrispondente, ne feci il sale calcico, che mescolai intimamente in un mortaio con un peso eguale di formiato della stessa base e sottoposi il miscuglio seccato a 100°, alla distillazione a piccole porzioni per volta, (10 a 12 gr.) avendo cura di mettere carboni ardenti sotto e tutt'attorno alla stortina in cui si operava affinchè la massa solida venisse ben uniformemente investita dal calore. Per la scomposizione, che dura dal 15 a 20 minuti per ogni operazione, insieme ad un abbondante sviluppo di gas distilla un liquido leggermente colorato in giallo, che raccolsi in un recipiente circondato da un miscuglio frigorifico, e resta per residuo nella storta del carbonato calcico in polvere bianca o leggermente colorata in bruno. Il prodotto che si condensa, compresa una piccola quantità d'acqua proveniente dall'imperfetto essiccamento dei sali calcici decomposti, pesa circa un quarto del miscuglio impiegato. Esso ha un color giallognolo come già si è detto dianzi, ed un odore acutissimo di aldeide, accompagnato da un leggiero odore empireumatico. Sottomesso, tal quale, alla distillazione passò in gran parte sotto 70°, in seguito il termemetro salì gradatamente fin sopra 100°. Ripetute distillazioni frazionate operate sulla frazione più volatile, cioè bollente sotto 70°, mi hanno permesso di separare una sostanza, che presentava un punto di ebollizione abbastanza fisso tra 48° e 50°; essa era dell'aldeide propionica ancora un poco umida, che depurai completamente agitandola con pezzetti di cloruro di calcio fuso e ridistillandola.

La quantità d'aldeide propionica pura, o quasi pura che così si ottiene, rappresenta 4 decimi circa del prodotto greggio; il rimanente risulta da una piccola quantità di una sostanza che bolle tra 60° e 80°, la quale si combina col bisolfito sodico (che dubito sia dell'aldeide butirica impura, ma che non posso affermare con piena sicurezza) e da una o più sostanze che non si combinano più col bisolfito sodico, il cui punto di ebollizione va da 80° sino sopra 100°, che non ho ulteriormente esaminate. In diverse preparazioni ottenni circa 100 gr. d'aldeide propionica con questo metodo.

L'aldeide propionica depurata nel modo indicato, costituisce un liquido limpidissimo, più mobile dell'acqua, senza colore e di un odore acutissimo e soffocante di aldeidi. Si scioglie in poco più di tre volte il suo peso d'acqua e bolle tra  $49^{\circ}$  e  $50^{\circ}$  sotto la pressione barometrica di  $0^{m}$ , 740. Il suo peso specifico a  $0^{\circ}$  è 0, 8047.

La composizione dell'aldeide propionica rappresentata dalla formola  $C_3H_6O$ , è stata dedotta dall'analisi seguente:

. Ogr,495 di sostanza, bruciati con ossido di rame, diedero 1gr.129 di anidride carbonica e Ogr.460 d'acqua.

In 100 parti:

Trovat	0	Calcolato C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O
Carbonio	62,20	62,05
Idrogeno Ossigeno	10,32	10,34 27,61

L'aldeide propionica si ossida all'aria e riduce prontamente il nitrato d'argento ammoniacale, producendo un deposito specchiante d'argento metallico. Un volume d'aldeide si discioglie con forte sviluppo di calore in un volume e mezzo circa di soluzione concentrata di bisolfito sodico ed il liquido col raffreddamento non cristallizza. La soluzione d'aldeide nel bisolfito, messa a distillare con carbonato potassico, rigenera l'aldeide mischiata però ad una certa quantità, (in alcuni casi è assai considerevole), di un'altra sostanza, la guale presenta un punto d'ebollizione superiore a guello dell'aldeide e che evidentemente deriva da un'alterazione dell'aldeide propionica prodotta o dal bisolfito, o, ciò che credo più probabile,' dal carbonato alcalino usato a scomporre il composto di aldeide col bisolfito. La mancanza di sostanza non mi ha permesso di fare uno studio ulteriore di questa singolare trasformazione che si osserva pure per l'aldeide butirica normale e perciò sembra generale sulle aldeidi normali. La potassa caustica altera rapidamente l'aldeide propionica. Una soluzione acquosa di quest'aldeide, trattata con potassa a freddo, s' intorbida immediatamente, e col riscaldamento svolge un odore piccante affatto differente da quello dell'aldeide. mentre si forma un liquido assai viscoso, leggermente bruno, che va ad attaccarsi alle pareti del recipiente in cui si fa l'esperienza:

# ALCOOL PROPILICO.

L'aldeide propionica fissa l'idrogeno che incontra allo stato nascente e si converte in alcool propilico. Il miglior metodo per conseguire questa trasformazione è quello che il prof. Lieben ed io abbiamo praticato per convertire l'aldeide butirica normale nell'alcool corrispondente. Si prende l'aldeide, preferibilmente a piccole porzioni (10 a 12 gr.), si scioglie in 20 volte circa il suo peso d'acqua, s'introduce la soluzione in un pallone immerso nell'acqua ghiacciata e vi si aggiunge successivamente, ad intervalli d'un ora, e a 100 grammi per volta dell'amalgama di sodio a 1 p. % di sodio insieme ad una quantità d'acido solforico sufficiente per mantenere il liquido debolmente acido. Siccome il solfato sodico che si produce in questa reazione determina la separazione dell'aldeide dalla sua soluzione e rende perciò più difficile la sua azione dall'idrogeno, torna conveniente, dopo avere aggiunto da 700 a 800 gr. d'amalgama, distillare il prodotto per eliminare il solfato sodico e sottoporre il distillato ad un nuovo trattamento coll'amalgama finchè il liquido non riduce più sensibilmente il nitrato d'argento ammoniacale, ciò che si verifica ordinariamente dopo tre o quattro nuove

Digitized by Google

aggiunte di amalgama. Terminata l'operazione, si ridistilla e si riuniscono i prodotti dei varii trattamenti per ricavarne l'alcool che contengono in soluzione. A questo scopo si comincia a filtrare il liquido per separare una sostanza oleosa, che accompagna costantemente l'alcool, e poscia lo si sottomette a distillazioni ripetute, raccogliendo sempre a parte le prime porzioni di distillato più ricche in alcool, le quali, trattate con carbonato potassico in polvere, mettono in libertà l'alcool propilico, che viene a galleggiare sulla 'soluzione alcalina come un olio e può essere facilmente decantato. La quantità d'alcool greggio e umido che così si ottiene rappresenta circa sette decimi dell'aldeide adoperata. Si compie la depurazione dell'alcool seccandolo col carbonato potassico fuso e sottomettendolo a distillazioni frazionate. Per liberarlo però dalle ultime traccie d'acqua, che ritiene con molta energia, è necessario distillarlo ripetute volte sul sodio.

L'alcool propilico puro, ottenuto nel modo anzidetto, è un liquido limpidissimo, più mobile dell'acqua, senza colore, d'un odore forte non sgradevole molto simile a quello dell'alcool ordinario e di sapore bruciante. Si scioglie in tutte le proporzioni nell'acqua, e bolle a 96° circa sotto la pressione borometrica di 0m, 743. Il suo peso specifico a 0° è 0,8205. La sua composizione espressa dalla formula  $C_3H_8O$  si deduce dall'analisi seguente:

Ogr,2775 di materia bruciati con ossido di rame, diedero Ogr,610 di anidride carbonica e Ogr,336 d'acqua.

In 100 parti:

Trovato		Calcolato
		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O
		$\sim$
Carbonio	59,94	60,00
Idrogeno	13,44	13,33
Ossigeno	· <u> </u>	26,67

L'alcool propilico trattato con sodio dà luogo ad un vivo sviluppo d'idrogeno, convertendosi in una massa cristallina bianchissima la quale non imbrunisce ad una temperatura notevolmente superiore a 100° e che distillata con acqua rigenera alcool propilico.

Una soluzione acquosa d'alcool propilico scaldata leggermente con iodio e potassa dà origine a iodoformio.

Ossidazione dell'alcool propilico. Introdussi in un tubo che chiusi alla lampada 1 parte d'alcool propilico, 3,35 di bicromato potassico in polvere, 4,45 d'acido solforico concentrato e 11 d'acqua. Già a freddo, appena si mescolano le sostanze, si manifesta una viva reazione accompagnata da notevole sviluppo di calore; ma per esser certo che la reazione fosse completa scaldai ancora il tutto per 8 ore alla temperatura di 80°. Aperto il tubo, nel quale non esisteva pressione di gas, ne versai il contenuto in un pallone e distillai a secco. Ottenni un liquido acido che saturai per metà con carbonato potassico e ridistillai per separare il sale potassico dall'acido libero. Fatti i sali d'argento tanto dell'acido libero dianzi menzionato, quanto dell'acido prima combinato al potassio, li sottomisi all'analisi, la quale mi fornì i risultati seguenti:

I. Ogr,800 di salo argentico seccato a 100<sup>o</sup> dell'acido libero, bruciati con ossido di rame, diedero Ogr,218 di anidride carbonica e 0,080 d'acqua.

II. 0<sup>gr</sup>,231 di detto sale, calcinati al calor rosso in un crogiuolo di porcellana, hanno lasciato per residuo 0<sup>gr</sup>,130 di argento metallico.

III. Ogr,370 di sale argentico preparato coll'acido del sale potassico, calcinati, hanno dato Ogr,221 di argento:

I quali corrispondono perfettamente alla composizione del propionato d'argento  $C_3H_5AgO_2$ , come si scorge dal seguente confronto dei risultati sperimentali con quelli del calcolo.

	Trovato			Calcolato .
	Ī	II	· III ,	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> AgO <sub>2</sub>
Carbonio	19,80			19,89
Idrogeno	2,96			2,76
Argento		59,74	59,73	59,67
Ossigeno				17,68

Risulta quindi dlmostrato, che l'alcool propilico in esame convenientemente ossidato, non fornisce che acido propionico e per conseguenza deve considerarsi come alcool propilico normale, ciò che verrà<sup>•</sup> pure ampiamente confermato dall'esame di alcuni altri dei suoi derivati che passo a descrivere.

# BROMURO DI PROPILE.

Ho preparato il bromuro di propile saturando l'alcool raffreddàto nel ghiaccio con gas acido bromidrico, che viene assorbito in peso uguale circa dall'alcool e scaldando in tubi chiusi la soluzione alcoolica acida con egual volume di acido bromidrico concentrato prima a 70° e poi gradatamente a 105 finchè i due strati, in cui si era diviso il liquido, non mutavano più di volume relativo. Aperti allora i tubi, decantai lo strato etereo da quello acquoso, lo lavai poscia successivamente con acido bromidrico fumante, acqua alcalina ed acqua pura, lo seccai con cloruro di calcio fuso e lo sottomisi alla distillazione.

Il bromuro propilico così preparato costituisce un liquido limpidissimo, senza colore, di odore etereo, inalterabile alla luce, che bolle tra 70°-71 sotto la pressione di  $0^{m}$ ,749. Il suo peso specifico a 0° è 1,3887. La sua composizione espressa dalla formola  $C_{3}H_{7}Br$ risulta dalle analisi seguenti:

Ogr,421 di prodotto, bruciati con ossido di rame, diedero Ogr,4515 di anidride carbonica e Ogr,216 d'acqua.

'Ogr,3735 di sostanza, decomposti al calor rosso con flusso nero, diedero 0,570 di bromuro d'argento.

In 100 parti:

Trovato				Calcolato
			•	$C_{3}H_{7}Br$
Carbonio	29,24			29,27
Idrogeno	5,70			5,69
Bromo	64,94			65,04

### IODURO, DI PROPILE.

Per preparare il ioduro di propile feci agire l'alcool con quantità equivalenti di iodo e fosforo amorfo. L'azione succede a freddo e assai vivamente, così che giova moderarla tenendo il vaso immerso nell'acqua fredda. Dopo aver abbandonato il prodotto a sè per 12 ore, lo distillai, e l'etere ottenuto, lavato con acqua alcalina e con acqua pura, seccato sul cloruro di calcio fuso, lo sottomisi alla distillazione.

Il ioduro di propile puro di recente ottenuto è un liquido scolorito, ma che col tempo si colora leggermente in giallo bruno, in ispecie sotto l'influenza della luce. Ha un odore etereo simile al ioduro di etile e bolle senze alterarsi sensibilmente a 102°, sotto la pressione di 0<sup>m</sup>,752. Il suo peso specifico a 0° è 1,7821. La sua com-



posizione espressa dalla formola  $C_3H_7I$ , è stata dedotta dall'analisi seguente :

Ogr,788 di sostanza, bruciati con ossido di rame, hanno dato Ogr,618 di anidride carbonica e Ogr,2915 d'acqua.

Ogr,812 di sostanza, decomposti con flusso nero, diedero 1gr,122 di ioduro d'argento.

In 100 parti:

Trovato		Calcolato
		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I
	•	~~~~
Carbonio	<b>21,3</b> 8	21,38
Idrogeno	4,11	4,12
Iodo	74.65	74,50

# ACETATO DI PROPILE.

Preparai questo composto scaldando a bagno maria in un pallone chiuso alla lampada ioduro di propile con un debole eccesso di acetato d'argento bagnato con acido acetico cristallizzabile. Dopo 8 ore di riscaldamento aprii il collo del pallone, in cui non esisteva veruna pressione di gas, lo misi in comunicazione con un refrigerante di Liebig e con un bagno ad olio lo scaldai fino a completa secchezza. Il distillato venne poscia lavato con acqua pura e soluzione di carbonato sodico per eliminare ogni traccia d'acido acetico che accompagnava l'acetato di propile, seccato con cloruro di calcio e sottomesso alla distillazione.

L'acetato di propile puro costituiva un liquido senza colore, di odore soavissimo di frutta, quasi insolubile nell'acqua, che bolle tra 100-101° sotto la pressione barometrica di 0<sup>m</sup>,750. Il suo peso specifico a 0° è 0,913. La sua composizione espressa dalla formula  $\binom{C_2H_3O}{C_3H_7}$ O venne dedotta dall'analisi seguente:

Ogr,333 di sostanza, bruciati con ossido di rame, hanno dato Ogr,723 di anidride carbonica e Ogr,305 d'acqua.

In 100 parti:

Trovato		Calcolato	
	•	$\left. \begin{array}{c} C_2H_3O\\ C_3H_5 \end{array} \right\} O.$	
	NO 00		
Carbonio	59,20	58,82	
Idrogeno	10,17	9,80	
Ossigeno		31,38	31

L'acetato di propile scaldato a 100° in tubi chiusi con soluzione concentrata di potassa caustica genera acetato potassico ed alcool propilico.

### CIANURO DI PROPILE E ACIDO BUTILICO.

Per ottenere il cianuro di propile mi son servito del bromuro e del ioduro dianzi descritti che scaldai in tubi chiusi a 105º con cianuro potassico in polvere e alcool a 85 %, Dopo due giorni di riscaldamento aprii i tubi, decantai il liquido alcoolico dall'eccesso di cianuro alcalino indisciolto e distillai a secco. Il distillato, il quale presentava un odore spiacevole acutissimo, era una soluzione nell'alcool di cianuro di propile. Siccome aveva potuto persuadermi da tentativi fatti, che la depurazione di quest'etere dall'alcool offriva gravi difficoltà e considerevole perdita di prodotto, d'altra parte non avendo grande interesse di ottenere il cianuro di propile allo stato puro, sostanza già assai bene conosciuta, la soluzione alcoolica preparata nel modo anzidetto, tal quale, venne messa a bollire con potassa in un apparecchio a distillazione a ricadere, fino ad una scomposizione completa del cianuro. Da tal reazione si sviluppò, al solito, ammoniaca e si formò il sale alcalino d'un acido che messo in libertà con acido solforico e depurato con ripetute distillazioni dalle ultime traccie d'acqua, presentava i caratteri seguenti: Costituiva un liquido limpidissimo senza colore, di odore acuto di acido acetico e di formaggio ad un tempo e solubile in tutte le proporzioni nell'acqua. Il suo punto di ebollizione, determinato con gran cura, risultò essere di 163º sotto la pressione barometrica di 0m,742. Il suo peso specifico a 0° è 0,977. La sua composizione rappresentata dalla formula C<sub>A</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> è stata dedotta dall'analisi seguente:

087,3485 di sostanza bruciati con ossido di rame diedero 087,6955 di anidride carbonica e 087,283 d'acqua.

In 100 parti:

Trovato		•	Calcolato C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
Carbonio	54,42		54,54
Idrogeno	9,05		9,09
Ossigeno	·		36,36

Quest'acido saturato con calce diede un sale cristallizzato in laminette bianchissime, untuose al tatto, di odore leggiero di formaggio, solubili discretamente nell'acqua e la cui soluzione acquosa, satura a freddo, s'intorbida con un leggiero riscaldamento, lasciando depositare un abbondante cristallizzazione. Questo carattere del sale calcico dell'acido in esame, la composizione dell'acido libero e tutte te altre proprietà dianzi riferite, non lasciano alcun dubbio essere l'acido preparato col cianuro di propile acido butirico di fermentazione. Questo modo di sintesi dell'acido butirico di fermentazione dimostra in modo incontrastabile essere quest'acido butirico il normale e il vero omologo dell'acido acetico.

Riassumendo: dai fatti esposti in questa memoria resta dimostrato, che distillando un miscuglio di propionato e formiato calcico, si produce, contrariamente all'asserzione di Siersch (1), l'aldeide propionica, la quale fissando due atomi d'idrogeno si converte in alcool propilico normale, e che il metodo di sintesi degli alcooli, messo in pratica per l'alcool propilico, è generale, ciò che trova ampia conferma nei recenti lavori, che il prof. Lieben ed io abbiamo fatti sugli alcooli butilico ed amilico normali.

### Sull'acido valerico normale per A. LIEBEN e A. ROSSI.

Si ottiene l'acido valerico normale facendo bollire il cianuro di butile normale con soluzione alcoolica di potassa. Non è necessario per questo scopo preparar prima il cianuro di butile puro; ma riesce più comodo operare nel modo seguente. Si rinchiude in tubi di vetro il cloruro, bromuro o ioduro di butile, la cui preparazione abbiamo descritto nella nostra memoria sull'alcool butilico, con un po' più della guantità equivalente di cianuro potassico e con alcool a 85 % e si scalda per due giorni tra 100 e 110°. Aperti i tubi, si distilla a secco, principalmente per eliminare il bromuro e ioduro potassico e il distillato, che è una soluzione alcoolica di cianuro di butile, si fa bollire con potassa caustica in un apparecchio a ricadere finchè non si svolga più ammoniaca e infine si ridistilla per separare il valerato potassico e l'eccesso di potassa dall'alcool, che conserva pur sempre l'odore nauseante di cianuro di butile. Lo stesso alcool venne successivamente impiegato in diverse preparazioni di acido valerico. Esso contiene oltre ammoniaca un poco

(1) Annalen der chemie und pharmacie CXLII, 115.

239

d'alcaloide (miscuglio di monobi e tributilammina) che si genera come prodotto secondario nella preparazione di quantità considerevoli di acido valerico, come abbiamo accennato parlando della butilammina. La massa solida ottenuta di valerato potassico e potassa, sciolta nell'acqua e saturata approssimativamente con acido solforico diede origine ad un abbondante precipitato di solfato potassico, che venne spremuto e lavato con un po' d'acqua. Il liquido filtrato evaporato quasi a secchezza e trattato con acido solforico, mise in libertà l'acido valerico che si raccolse alla superficie del liquido sotto forma di uno strato oleoso che venne separato. Distillando il liquido acquoso, separato dall'acido valerico, si potè ricavare ancora una piccola quantità di prodotto. L'acido valerico raccolto, lavato con poca acqua venne sottomesso alla distillazione. Separando le prime goccie un poco umide si ottenne un prodotto puro che distillava completamente nello spazio di 1°,5.

L'analisi del prodotto distillato più volte e di punto d'ebollizione costante dava i seguenti risultati i quali corrispondono alla formula dell'acido valerico  $C_5H_{40}O_4$ .

Ogr,4148 diedero Ogr,8917 di CO<sub>2</sub> c Ogr,3593 di H<sub>2</sub>O. In 100 parti:

Trovato		Calcolato C <sub>5</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>
Carbonio	58,63	58,82
Idrogeno	9,62	9,80
Ossigeno		31,38

L'odore dell'acido valerico normale somiglia più a quello dell'acido butirico puro che a quello dell'acido valerico ordinario; raffreddato a-16° non si solidificò, ma divenne soltanto un poco viscoso. Un centimetro cubo di acido scioglie a 16° circa 0,1c.c. d'acqua; aggiungendovene di più, l'acqua forma uno strato inferiore su cui galleggia l'acido, ma dopo l'aggiunta di 27c.c. di acqua per 1c.c. d'acido si produce una completa soluzione. Il peso specifico dell'acido valerico normale per rapporto ad acqua alle stesse temperature è stato trovato come segue:

Temperatura	0°;	20°;	40°;	99°,3;
Peso specifico	0,9577;	0,9415;	0,9284;	0,9034.

Per l'ultima determinazione il densimetro si lrovo immerso nel vapore d'acqua bollente sotto la press. bar. rid. a  $0^{\circ}$  di mm.740,7 cioè 99°,3. Il punto d'ebollizione sotto la press. bar. rid. a 0° di 736<sup>mm</sup> fu trovato a 185° (la correzione, della quale si tenne conto, per la colonna sporgente di mercurio era di 3°,8).

Avendo sottomesso a distillazione 200 gr. d'acido valerico d'un altra preparazione che pure credevamo puro ma che non avevamo analizzato, trovammo il punto d'ebollizione corretto a 184° sotto la press. bar. rid. a 0° di 736<sup>mm</sup>,8; conviene quindi ammettere per ora il punto d'ebollizione tra 184° e 185 a 736<sup>mm</sup> di pressione. Come è noto il punto d'ebollizione dell'acido valerico ordinario preparato per ossidazione dell'alcool amilico otticamente inattivo si trova a 175°, e quest'acido sarebbe identico secondo indicazioni degli autori (1) a quello della radice di valeriana.

La costituzione dell'acido valerico ordinario si può desumere da un lato dalle esperienze di Erlenmeyer (2), il quale dimostrò formarsi il medesimo acido per la scomposizione del cianuro di butile di fermentazione, dall'altro dalla sintesi fatta da Frankland e Duppa (3) dell'acido isopropilacetico, le cui proprietà sono completamente identiche a quelle dell'acido valerico ottenuto dall'alcool amilico inattivo. Esso viene espresso dalla formula

CH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub> CH CH., COOH

Non è ancora stabilita la costituzione dell'acido valerico preparato coll'alcool amilico otticamente attivo; si sa solo dalle ricerche di Pedler (4) che devia a destra la luce polarizzata e che bolle a  $170^{\circ}$ .

L'acido valerico normale qui descritto è un corpo nuovo, che si distingue nettamente da quello ordinario per il punto d'ebollizione

(2) Annalen der cheni. und. pharmacie Suppl. V, 339.

(3) Ibid. CXLV, 78. Frankland e Duppa partendo dall'idea diffusa l'acido valerico ordinario essere l'acido normale, credettero che l'acido da loro sinteticamente ottenuto fosse solo isomero con quello ordinario. Però non v'è nessuna ragione di mettere in dubbio l'identità dell'acido isopropacetico coll'acido valerico ordinario inattivo.

1

(4) Annalen der chemie und pharmecie CXLVII, 246.

241



<sup>(1)</sup> L'indicazione più recente proviene da Erlenmeyer il quale si sforzò di dimostrare particolarmente l'identità dell'acido valerico della radice di valeriana con quello dell'alcool amilico *inattivo*. Berichte d. deutsch. chem. Gesells. (1870), 900.

più elevato; inoltre anche la sua preparazione non lascia dubbio che gli si debba attribuire la formula

CH3
CH,
CH
CH <sub>2</sub>
COOH

Schneider (1) dice aver ottenuto acido valerico normale trattando con argento in polvere fina un miscuglio di ioduro d'etile e di acido  $\beta$ -iodopropionico di Beilstein, ma non ne descrive le proprietà, asserendo soltanto in modo generale sembrargli del tutto simile all'acido valerico ordinario; quindi quest' acido sarebbe differente da quello normale che abbiamo descritto.

Conviene in ricerche di questo genere, nelle quali si tratta di distinguere delle isomerie sottili, lavorare sempre con quantità notevoli. Per ottenerc un risultato sicuro è indispensabile ottenere pure le sostanze e studiarne accuratamente le proprietà. Evidentemente le conclusioni teoriche non possono rimpiazzare l'esperienza.

Abbiamo ancora preparato coll'acido valerico i sali seguenti nell'intento principale di accumulare dei punti di paragone tra quest'acido e quelli isomeri di altra origine.

Valerato sodico. Si preparò saturando l'acido libero con carbonato sodico. È un sale bianco solubilissimo che non abbiamo potuto ottenere in cristalli. La soluzione satura a caldo diventa gelatinosa al raffreddamento così che si può capovolgere il vaso senza che ne scoli il contenuto.

Valerato di bario. Venne preparato saturando l'acido libero prima con carbonato e poi con idrato baritico, separando l'eccesso di barite con anidride carbonica. Questo sale è più solubile a caldo che a freddo, tanto che la soluzione satura a caldo, si rapprende al raffreddamento in una massa cristallina composta di laminette untuose. Il sale secco ottenuto evaporando la soluzione a temperatura ordinaria e abbandonando i cristalli all'aria, è neutro ed anidro. Scaldato a 110° non perde che una traccia del suo peso.

Ogr,3068 di sale seccato a 110<sup>°</sup>, diedero alla calcinazione Ogr,1783 di BaCO<sub>3</sub>, corrispondenti a 40,41 per 100 di bario.

(1) Zeitschrift. f. chem. (1869). 342.

242

Osr,3911 di sale d'un altra preparazione, seccati a 115°, lasciarono alla calcinazione un residuo di 0,2272 di BaCO<sub>3</sub> da cui si calcola un tenore di 40,4 per 100 di bario. La teoria richiede per Ba( $C_5H_9O_2$ )<sub>2</sub> 40,41 per 100 di bario.

Per determinare la solubilità di questo sale ne abbiamo introdotta una certa quantità con acqua insufficiente a scioglierla in un palloncino posto in un gran serbatoio d'acqua alla temperatura costante di 10° ed abbiamo abbandonato il miscuglio a se per alcuni giorni, agitando di tanto in tanto.

7<sup>gr</sup>,1434 di soluzione satura, evaporati nel vuoto sopra l'acido solforico lasciarono per residuo 1<sup>gr</sup>,2077 di sale baritico anidro seccato tra 105° e 110°, onde si calcola che 100 parti di soluzione satura a 10°, contengono 16,906 parti di valerato di bario.

Valerato di calcio. Si preparò saturando l'acido libero con latte di calce. Il sale calcico che si ottiene evaporando la soluzione a temperatura ordinaria, si presenta sotto forma di piccole laminette splendenti, untuose al tatto, simili al sale baritico. Esso contiene una molecola d'acqua di cristallizzazione che perde a 100°. Il sale anidro attira acqua dall'aria.

Ogr,5298 di sale cristallizzato a temperatura ordinaria e ben spremuto tra carte, scaldati prima a 100° e poscia fino a 118°, perdettero 0,0361 d'acqua e diedero 0,2778 di solfato calcico; quindi 6,81 per 100 d'acqua e 15,42 per 100 di calcio. La teoria richiede per  $Ca(C_5H_9O_2)_2$ +H<sub>2</sub>O 6,92 per 100 d'acqua e 15,39 per 100 di calcio.

La soluzione del valerato calcico si comporta come quella del butirato; cioè la soluzione satura a freddo deposita al riscaldamento abbondanti laminetle cristalline, le quali si ridisciolgono in gran parte col raffreddamento. D'altro lato una soluzione satura a caldo, fornisce al raffreddamento un precipitato cristallino abbondante, il quale però alla temperatura ordinaria si ridiscioglie in gran parte. Pare quindi che il valerato calcico abbia un massimo di insolubilità a circa 70°. Per poter osservare meglio questi fenomeni ed essere indipendenti nello stesso tempo da un eventuale decomposizione del liquido che potrebbe prodursi per una parziale scomposizione del sale ed evaporazione dell'acido valerico, abbiamo introdotio in tubi di vetro che abbiamo chiusi alla lampada, da un lato una soluzione satura a caldo e dall' altro una soluzione satura a freddo. La soluzione satura a caldo raffreddata diede un precipitato di sale che pareva più considerevole tra 70° e 80° e si ridiscioglieva, ma non completamente, a temperatura ordinaria. Scaldando lo stesso tubo una seconda volta si produsse di nuovo un precipitato che diminuiva di quantità a 100°; però non si pote mai più ottenere una soluzione completa nè a caldo nè a freddo. Si osservarono i medesimi fenomeni sul tubo contenente la soluzione satura a freddo: tra 60° e 80° si produsse il precipitato più abbondante di cristalli che diminuiva tanto col riscaldamento ulteriore quanto col raffreddamento, senza sparir mai completamente nè a caldo nè a freddo. Probabilmente formasi per una scomposizione parziale del sale neutro al riscaldamento un poco di un sale basico poco solubile, il quale, come si rileva dalle esperienze fatte nei tubi chiusi, non si converte più in sale neutro per quanto si trovi in contatto coll'acido libero. Quest'interpretazione è tanto più probabile in quanto che abbiamo osservato sui valerati neutri dei metalli pesanti una tendenza molto pronunziata a formare dei sali basici poco solubili.

La determinazione della solubilità del valerato calcico venne eseguita come quella del sale baritico, solamente lasciammo questa volta l'acqua ed il sale in contatto per un tempo più lungo (18 giorni) durante il quale, non potendosi mantenere la temperatura assolutamente costante, essa sali da 18° a 20,9. La lunga digestione ci parve offrire qualche vantaggio in quanto che il sale calcico (come quasi tutti i sali di quest'acido) viene poco bagnato dall'acqua e quindi si scioglie assai lentamente.

9gr,895 di soluzione satura, evaporati nel vuoto sopra l'acido solforico a temperatura ordinaria, lasciarono per residuo 0gr,7996 di sale seccato a 100°; quindi una soluzione satura a circa 20° contiene 8,0809 per 100 di valerato calcico.

Valerato di manganese. Venne preparato saturando l'acido con idrato manganoso. Si evaporò nel vuoto sopra l'acido solforico la soluzione appena rosea di questo sale e si ricristallizzò i cristalli prima ottenuti, evitando pure qualunque riscaldamento. I piccoli cristalli ottenuti spremuti tra carta, polverizzati e spremuti una seconda volta, vennero sottomessi all'analisi.

Osr,4092 lasciarono a 100° Osr,3845 di sale secco, il quale non perdè più di peso con un riscaldamento di 6 ore tra 116° e 120°. La perdita d'acqua corrispondente a 6,03 per 100. La formula  $Mn(C_5H_9O_2)_2+H_2O$  richiede 6,54 d'acqua di cristallizzazione. (Forse il sale prima di venire scaldato aveva già perduto un poco d'acqua a temperatura ordinaria). Ogr,3845 di sale seccati tra 100° e 120°, scaldati lentamente poi calcinati, trattati con acido nitrico e calcinati di nuovo fortemente, lasciarono un residuo di 0,1155 di  $Mn_3O_4$  che corrispondono a 21,64 per 100 di manganese. La teoria richiede pel sale neutro ed anidro  $Mn(C_5H_9O_2)_2$ , 21,4 per 100 di manganese.

Il valerato di manganese è molto più solubile a freddo che a caldo; laonde una soluzione nemmeno satura a freddo dà al riscaldamento un precipitato di sale, il quale non si ridiscioglie a freddo quando il riscaldamento sia stato prolungato (probabilmente perchè si forma del sale basico). La scomposizione al riscaldamento si produce rapidamente in ispecie per soluzioni diluite, tanto che queste non si possono concentrare a caldo, ed in tal caso il sale basico, che prima si deposita, presto diviene bruno trasformandosi in ossido di manganese.

Valerato di rame. Questo è un sale poco solubile che l'acqua bagna meno ancora che i sali precedenti. Lo si prepara precipitando il solfato ramico col valerato sodico. Lavando il precipitando cristallino verde-azzurro di valerato ramico con piccole quantità d'acqua successivamente adoperate e mettendolo poi in digestione con acqua a temperatura ordinaria, potemmo disciogliere una parte del sale così ottenuto; evaporando in seguito la soluzione azzurra nel vuoto sull'acido solforico, ottenemmo dei piccoli cristalli di color verde scuro che si presentavano sotto il microscopio come aghi prismatici aggruppati. Il sale ridotto in polvere mostra un color più chiaro volgente all'azzurro. Esso è del valerato neutro di rame, come si rileva dall'analisi seguente:

Ogr,4315 del sale spremuto più volte tra carta, che non perdevano più di peso a 100°, trattati con acido nitrico e calcinati, lasciarono un residuo di Ogr,1297 di ossido di rame CuO. Il sale contiene adunque 24 per 100 di rame. La teoria richiede 23,89 per  $Cu(C_5H_9O)_2$ .

Anche questo sale è più solubile a freddo che a caldo e le sue soluzioni s'intorbidano al riscaldamento, mentre si forma costantemente un poco di un sale basico, che non si ridiscioglie più a freddo. Evaporando la soluzione a caldo si ottiene un residuo composto principalmente di un sale basico azzurro celeste. All'ebollizione particolarmente delle soluzioni diluite, oppure al riscaldamento di soluzioni del sale basico, si precipita facilmente dell'ossido di rame, mentre l'acido valerico si volatilizza col vapor d'acqua. Abbiamo persino qualche ragione per credere che il valerato neutro di rame 82 si scompone parzialmente sciogliendosi nell'acqua anche a temperatura ordinaria, di modo che un pò di sale basico rimane nel residuo mentre, oltre il sale neutro, si scioglie acido libero.

Valerato di zinco. Venne preparato saturando l'acido libero con idrato di zinco ed evaporando la soluzione nel vuoto alla temperatura ordinaria. Così si ottiene sotto forma di laminette sottili, splendenti, trasparenti ed untuose al tatto. I cristalli spremuti tra carta e abbandonati sopra acido solforico erano del sale neutro anidro e non perdettero più di peso a 100%.

Ogr,417 diedero Ogr,128 d'ossido di zinco corrispondenti a 24,64 per 100 di zinco; la formola  $Zn(C_5H_9O_2)_2$  richiede 24,4 per 100 di zinco.

La soluzione di questo sale s'intorbida pure al riscaldamento ed il precipitato sparisce in gran parte al raffreddarsi del liquido. Questa volta la determinazione della solubilità si fece evaporando una soluzione di valerato di zinco nel vuoto sopra acido solforico a temperatura ordinaria fino a formazione abbondante di cristalli e determinando poi per una parte del liquido soprastante la quantità di sale contenutovi.

100 parti della soluzione satura da 24° a 25° contengono 2,54 parti di valerato di zinco.

Comparando quel che abbiamo detto intorno ad alcuni sali dell'acido valerico normale con quello che è noto intorno ai sali dell'acido valerico ordinario si constatano differenze abbastanza notevoli. Così il sale baritico dell'acido valerico ordinario viene descritto da alcuni come incristallizzabile, mentre altri asseriscono che cristallizza con due molecole d'acqua di cristallizzazione; invece il valerato baritico normale fornisce cristalli anidri. Inoltre il valerato ordinario sarebbe molto più solubile di quello da noi ottenuto. Il valerato ramico ordinario viene designato come facilmente solubile da Trommsdorff, mentre il sale normale è poco solubile. Il sale di zinco dell'acido ordinario (sia dell'alcool amilico, sia dalla radice di valeriana) si scompone secondo Stolmann a 80°, ciò che non avviene per il nostro, ecc. ecc.

Per ora intanto non diamo molta importanza a queste differenze, poichè le indicazioni intorno ai sali dell'acido valerico ordinario ci paiono aver bisogno d'essere rivedute. Così si trova solo per il sale di zinco un'indicazione intorbidarsi la sua soluzione a caldo, mentre ci pare probabile che tanto questa singolare particolarità, che abbiamo incontrato per la maggior parte dei sali dell'acido valerico normale, quanto la tendenza a formare sali barici poco solubili, si troverebbe eziandio pei sali dell'acido valerico ordinario, se questi venissero sottoposti ad uno studio un poco più accurato: così per esempio abbiamo trovato pel sale calcico dell'acido valerico dare la sua soluzione satura a freddo un precipitato al riscaldamento.

Volevamo annettere a questo lavoro uno studio comparativo degli acidi valerici di varia origine già conosciuti (dall'alcool amilico, attivo e inattivo, dalla radice di valeriana, dai corpi grassi, ecc.) ma ci siamo astenuti di continuare queste ricerche già cominciate, dopo che Erlenmeyer ci ha comunicato esser egli occupato in ricerche della stessa natura. Ci limitiamo perciò a menzionare che d'accordo colle vecchie indicazioni di Dumas e Stas (1) e con guelle recenti di Stolmann (2), un acido valerico preparato per ossidazione dell'alcool amilico di fermentazione ci ha fornito un sale baritico sciropposo, il quale non cristallizzava nemmeno dopo lungo tempo. Lo stesso acido ci diede un sale calcico la cui soluzione evaporandosi nel vuoto, invece di cristallizzare, si coprì con una pellicola colloidale trasparente e si prese in massa cristallina guando venne messa in contatto dell'aria. L'alcool amilico che ci aveva servito a preparare quest' acido mostrava un azione assai debole sulla luce palarizzata.

Ora volendo ammettere, giusta le indicazioni recentissime di Erlenmeyer (3), l'acido dell'alcool amilico inattivo dare un sale baritico facilmente cristallizzabile e quello dell'alcool attivo fornire invece un sale di bario sciropposo, pare si debba conchiudere che la presenza d'una piccola quantità di acido attivo sia già sufficiente per impedíre la cristallizzazione del sale baritico dell'acido inattivo.

- (1) Annales de chimie et physique (2) LXXIII, 134.
- (2) Annalen der chemie und pharmacie CXLVII, 130.
- (3) Berichte d. deutschen chemis. Gesells. (1870), 900.

# Notizia intorno all'azione dell'acido bromidrico sopra l'acido citrico

# di MARIANO MERCADANTE.

Invitato dal signor E. Paternò, ho sottomesso l'acido citrico all'azione dell'acido bromidrico nella speranza di ottenere così un acido bromurato  $C_6H_7BrO_6$ , il quale avrebbe dovuto dare per l'azione dell'idrogeno nascente l'acido tricarballilico  $C_6H_8O_8$ .

Dell'acido citrico polverizzato e seccato a 100º fu sciolto in 3 volte il suo peso di una soluzione di acido bromidrico bollente a 126º, e fu scaldato per 12 ore in un pallone congiunto ad un refrigerante ascendente, che dall'altra parte portava un tubo che si fece pescare dentro una provetta contenente mercurio. Pel raffreddamento si depose una sostanza cristallizzata, la guale si separò dalla soluzione bromidrica e si cristallizzò più volte dall'acqua; si ebbe così un prodotto completamente esente di bromo. Anche svaporando la soluzione bromidrica, e facendo cristallizzare il residuo si ebbe un prodotto che non conteneva bromo. Stabilito in tal modo che non si era formato un acido bromurato, allo scopo d'indagare la natura della sostanza prodottasi, ho sciolto il tutto in alcool concentrato ed ho fatto passare nella soluzione una corrente di acido cloridrico secco; allora per l'aggiunzione dell'acqua si separò un olio pesante, che venne separato; l'acqua fu svaporata, e si ebbe un residuo che fu caratterizzato come acido citrico, il guale come è noto, e come anche mi sono assicurato, non si eterifica in queste condizioni-La sostanza oleosa si seccò sul cloruro di calcio fuso e si sottomise alla distillazione; si raccolse così un prodotto che bolliva ad una temperatura sufficientemente costante verso 275°: era di un colore leggermente giallo e possedeva un odore aromatico caratteristico; sottoposto all'analisi diede i seguenti risultati:

Ogr,4636 di sostanza diedero Ogr,2999 di  $H_2O$  e Ogr,9366 di  $CO_2$ . Da questi numeri si calcola la seguente composizione centesimale:

Carbonio	55,09
Idrogeno	7,19

La quale conduce alla formola  $C_{42}H_{48}O_6$  dell'etere aconitico; quest'ultima formola esige infatti:

Carbonio		55,81
Idrogeno		6,97
Ossigeno	•	37,22
		100,00

Però il punto di ebollizione della sostanza da me ottenuta sebbene non fosse stato determinato con esattezza, pure è molto lontano da quelle comunemente attribuito all'etere aconitico e che è stato determinato da Crasso.

Questo fatto mi spinse a ripetere le esperienze di Crasso (1); preparai infatti dell'acido e dell'etere aconitico esattamente col processo da esso descritto. La sostanza oleosa ottenuta non mostrava un punto di ebollizione costante, purtuttavia cominciò a bollire al di sopra di 255°, mentre Crasso assegnò all'etere aconitico il punto di ebollizione 236°, e passò per la più gran parte fra 270 e 275°; quest'ultima porzione aveva tutti i caratteri della sostanza ottenuta dall'azione dell'acido bromidrico sull'acido citrico. Questo risultato mentre da una parte stabilisce d'identità della sostanza da me ottenuta con l'etere aconitico, fa nascere dall'altra parte il sospetto che Crasso avesse avuto nelle mani probabilmente dell'etere itaconico o un miscuglio di questo con l'etere aconitico, tanto più che nella preparazione dell'acido aconitico pel riscaldamento dell'acido citrico, è impossibile di avere un prodotto del tutto esente di acido itaconico.

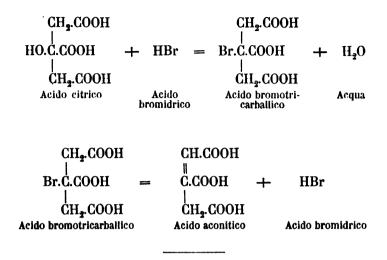
Ho anche sottoposto l'acido citrico all'azione dell'acido iodidrico bollente a 127°, operando in modo simile al precedente; però in questo caso non sono pervenuto a risultati netti; sciogliendo nell'alcool il prodotto finale della reazione, già svaporato a secchezza, e saturando con una corrente di acido cloridrico, per l'aggiunzione dell'aqua si separò appena qualche goccia oleosa; ciò indica che se pur si è formato acido aconitico fu in quantità piccolissima; forse si è prodotto un acido iodurato che si purifica difficilmente.

Infine debbo accennare che anche Dessaigne, facendo bollire per molto tempo dell'acido citrico con acido cloridrico, osservò la formazione dell'acido aconitico.

(1) Annales de Chimie et de Physique 3<sup>ª</sup> serie, t. I, p. 311.

249

La formazione dell'acido aconitico per l'azione degl'idracidi sull'acido citrico consiste nella eliminazione di una molecola di acqua, e può interpretarsi colle due seguenti equazioni:



# Bivista di Chimica Tecnica.

INDICE — 1. Influenza del freddo sul ferro—2. Lega di ferro e manganese per la fabbricazione dell'acciajo Bessemer — 3. Lega simile all'oro — 4. Produzione di lustri metallici sui metalli — 5. Falsificazione dei colori d'anilina — 6. Nuovi appretti—7. Surrogati della carta — 8. Apocynum, nuova fibra tessile — 9. Preparazione dell'alizarina — 10. Miglioramenti dei processi di tintura coll'indaco — 11. Sintesi del bleu d'indaco — 12. Sensibilità alla luce del ferrocianido di potassio — 13. Carbone d'ossa — 14. Filtrazione di liquidi spiritosi.

**1.—II** fatto che la rottura degli assi di ruote e dei raili ferroviarii avviene più di spesso nei tempi freddi che nei caldi condusse all'opinione generalmente ammessa che la solidità del ferro e dell'acciajo diminuisca colla temperatura. Molti accidenti ferroviarii accaduti in Inghilterra nelle fredde giornate dello scorso inverno hanno sollevato una viva discussione fra i più distinti tecnici intorno alla realtà dell'accennata influenza del freddo sul ferro. Ma la questione rimase sospesa: chi dice di aver trovato esperimentalmente che le spranghe di ferro diminuiscono considerevolmente di solidità ad una temperatura inferiore a 0° C. mentre al contrario la solidità del filo di ferro e di ngenerale di piccole masse di ferro è positivamente maggiore al freddo che al caldo. Sir N. Fairbairn opina invece, pure sulla base dell'esperimento, che il ferro e l'acciajo siano sempre e meglio resistenti al freddo che al caldo e che il frequente spezzarsi del ferro sotto l'influenza di un forte freddo sia da attribuirsi solo alla maggiore contrazione del metallo. Parimenti Spence dichiarò di aver constatato che la resistenza del ferro fuso sia più grande in inverno che in estate. Dopo tutto sembra potersi concludere che l'influenza dei cambiamenti di temperatura è considerevole sulle grandi masse, tenue sulle piccole, e che in queste ultime debbasi tener conto dell'effetto del riscaldamento prodotto col piegamento e colla torsione ecc., e che infine è da considerarsi anche il modo in cui il ferro e l'acciajo vengono impiegati.

Onde illuminare questa importantissima questione il signor Max Diezmann ha raccolto e paragonati i seguenti dati s'atistici pubblicati dalla Direzione delle ferrovie Tedesche sulle rotture di assi di vagoni occorse dal 1863 al 1869. Il sottoposto quadro mostra in qual modo tali accidenti si possono suddividere nelle diverse epoche dell'anno.

	Fino a Feb.	Marzo a Mag.	Giugno a Agoslo	Sett.a Nov.	Num. delle rotture
1863	31 p. %	24,4	21,5	23,2	135
1864	39 •	<b>18,2</b>	22,1	20,7	154
4865	29,4 •	23,6	24,8	22,2	153
1866	<b>26</b> ,0 •	17,9	25,4	30,7	169
1867	<del>2</del> 8, •	22,9	16,8	32,3	214
1868	33, •	22,1	26,0	18,1	204
1869	22, ·	28,8	22,1	26,4	163
Media	30,1	22,6	22,7	24,6	

Media da Settembre a Febbrajo 54,7 p. 0/01 Media da Marzo ad Agosto 43,3 p. 0/01

Dal che si deduce che in Germania la rottura degli assi avviene più frequentemente d'inverno che in ogni altra stagione dell'auno e la causa di questo fenomeno sembra doversi ricercare più immediatamente nelle differenze di temperatura (1).

(Deutsche Ind. Zeit. 107).

2.—Per la preparazione della lega di ferro e manganese (come surrogato del così detto spiegel eisen nella fabbricazione dell'acciajo Bessemer) il sig. G. Thomson di Glasgow raccomanda di ridurre sia il minerale di manganese sia l'ossido o i sali di manganese scaldandoli in un forno insieme a materie carbonate in un bagno o meglio sotto ad uno strato di un sale fuso come il cloruro di sodio od altro cloruro che sia volatile alla temperatura di fusione del metallo. Perciò Thomson mescola 400 p. in peso di minerale di manganese con 30 p. in peso di sal comune e 10 p. di calce: la miscela è ben polverizzata e viene scaldata in un forno fusorio fino al rosso bianco. Il vantaggio di questo processo consiste nel minor consumo di carbon fossile e in tal modo la fusione avviene a temperatura più bassa. L'aggiunta del sale impedisce l'accesso dell'aria in contatto del manganese metallico e quando si vede che il sale si è completamente volatilizzato se ne aggiunge una nuova dose onde conservare quello strato liquido che preserva il metallo dalla riossidazione. L'altra operazione consiste nell'aggiungere il manganese così ottenuto al ferro od all'acciajo fuso; meglio di tutto è fondere insieme il manganese e il ferro. In ogni caso la materia fusa deve essere protetta dall'ossidazione mantenendo uno strato di sale fuso alla sua superficie.

(Dingl. Polyt. Journ. 394).

3.—Una lega simile all'oro è fornita da un'ottone a cui è allegato un pò di piombo: la composizione di questa lega come è indicata dalla Dresd. Zeit. è la seguente 58,86 p. 0/0 di rathe; 40,22 p. 0/0 di zinco; 4,90 p. 0/0 di piombo.

(1) Queste notizie erano già pronte per la stampa quando venne a conoscenza di chi scrive questa rivista che il fisico D. Joule di Manchester ha eseguito esperimenti, in proposito ed ha constatato che contrariamente alla generale opinione nè la ghisa nè il ferro nè l'acciajo perdono solidità solto l'influenza del freddo.

4.—Pücher di Norimberga inventò di recente un processo facile ed economico per la produzione di lustri metallici sui metalli. Secondo tale processo i metalli vengono rivestiti di uno strato di solfuro metallico. La soluzione salina impiegata per questo rivestimento si prepara nel modo seguente: si sciolgono 45 granni di iposolfito di soda in 500 grammi di acqua: la soluzione ottenuta viene mescolata con una soluzione di 15 gr. d'acetato di piombo in  $\frac{1}{2}$  litro d'acqua La miscela limpida così ottenuta, è un iposolfito doppio di soda e di piombo sciolto in un eccesso di iposolfito di soda; quando è scaldata a 70° a 80° R. tale soluzione si decompone lentamente mentre si separa del solfuro di piombo in flocchi bruni. Se nel liquido si trova immerso il metallo che si deve rivestire, una parte del solfuro di piombo si deporrà sulla superficie del metallo stesso producendo così un bellissimo lustro metallico. Onde ottenere un rivestimento uniforme gli oggetti vogliono essere mantenuti ad una equabile temperatura. Trattato in questo modo il ferro prende una t nta azzurra d'acciajo, il zinco una tinta bronzata; se invece di acetato di piombo si impiega un peso eguale di vitriolo di rame l'ottone si ricopre di un bel strato rosso. Sopra la foglia di ottone mediante una soluzione di acetato di piombo ispessita con gomma adragante si possono ottenere bellissimi depositi marmorizzati. Tutte queste soluzioni possono essere ripetutamente impiegate e non si alterano coll'andare del tempo.

#### (Deuts. Ind. Zeit).

8.-Il Dr. Reimann nella sua Färberzeitung comunica esistere in commercio una varietà di bruno d'anilina che si vende ad  $\frac{1}{3}$  del prezzo ordinario. Esaminando questa sostanza si possono distinguere anche ad occhio nudo dei frammenti cristallini che presentano l'identica colorazione della massa e dal loro aspetto non offriyano alcun fondamento a sospettare una falsificazione. Se non che facendoli bollire con alcool questo si conserva incoloro mentre i detti frammenti non cambiano nè di forma nè di grossezza. Dopo altri assaggi il Dr. Reimann trovò che quei frammenti non erano altro che pezzi di carbone di legno o di carbon fossile che essendo stati impregnati dalla soluzione di materia colorante si sono ricoperti di un leggiero strato di cristallini della medesima in modo che a tutta prima è impossibile distinguerli dalla vera materia colorante. Nell'uso il tintore può difficilmente accorgersi di questa specie di falsificazione poichè egli è solito a sciogliere la materia colorante e filtrare la soluzione. Il carbone rimane sul filtro come residuo e poichè di solito anche le merci migliori lasciano residuo, così è difficile che gli venga in mente di pensare ad una frode; se bisogna confessare che questo genere di falsificazione è molto ingegnoso, bisogna anche confessare che una volta nato il sospetto è poi facilissimo il dissiparlo o confermarlo poichè non basta far altro che confrontare il potere colorante della materia sospetta con quello di una materia di qualità riconosciuta. Si può anche procedere così: si distende un po' della materia colorante sospetta sopra un foglio di carta; se ne estraggono i pezzetti più grossi che poi si fanno bollire con alcool fino a che questo rimanga incoloro. La facile combustibilità del residuo insolubile fornisce la prova sicura della presenza del carbone. Una mescolanza di carbone polverizzato sarà meno facile a constatarsi dal tintore, e il fabbricante di mala fede la pratica di solito colla massima franchezza; in questo caso il paragone del potere colorante sarà il modo più sicuro per sciogliere ogni dubbio.

6.—Il succitato signor T. Püscher di Nürnberg propone un nuovo appretto che sembra molto coveniente tanto pel prezzo che per la durata e la qualità; con 3 chilg. di farina di frumento N. 0 e 3 chilog. di acqua si fa una pasta uniforme a cui si aggiungono 30 gr. di ammoniaca: la massa si colora in giallognolo e si gonfia; si allunga poi con  $2 \frac{1}{2}$  chilg. di acqua fredda e si fa bollire il tutto avendo cura di continuare ad agitare la miscela mentre è a fuoco: la colla giallastra e trasparente così ottenuta si presta bene non solo per lavori di cartonaggio ma anche per la fabbricazione di carte lucide, di carte da giuoco, di appretto per le stoffe di lana e di cotone, di rivestimento pel legno ed in fine è molto conveniente per inamidare la biancheria. L'ammoniaca ha per effetto di rendere più solubile il glutine della farina, e questo glutine dopo l'essiccamento è più pieghevole dell'amido. Per la biancheria si può impiegare invece dell'amido soda caustica in queste proporzioni: 4 chilg. di farina, e 30 gr. di soda sciolti in 3 chilg. acqua. (Bayr. Ind. u. Gevo, Bl. 1871, 60).

Un'altro appretto è l'amido di riso che trova oggidi un'estesa applicazione e che già da qualche tempo ha sollevato in seno alla società dei fabbricatori d'amido di Germania, la questione se esso potrà far concorrenza all'amido di frumento. Leggiamo in alcuni giornali tecnici che l'amido di riso è ora molto impiegato in Germania e specialmente in Berlino con soddisfacentissimo risultato; si può ritenere che 50 chilg. di amido di riso valgono nell'effetto quanto 57  $\frac{1}{2}$  chilg. di amido di frumento. In certi casi l'amido di riso produce risultati di straordinario effetto; l'apprettatore lo pregia molto perchè non contiene sabbia e nemmeno è troppo attaccaticcio.

#### (Deutsche Ind. Zeit. 196).

7.-È un fatto riconosciuto che la quantità di cenci impiegati nella fabbricazione della carta è di gran lunga inferiore alla ricerca sempre crescente di guesto prezioso elemento della vita civilizzata. Già da alcuni anni si andarono cercando surrogati ai cenci: l'impiego del legno va oggidi acquistando sempre maggiori proporzioni dopo che Bölker ha perfezionato in modo così mirabile il modo di preparazione della pasta di legno; e sia detto per incidente che la pasta di legno preparata per via chimica è indubitatamente troppo cara: invece la preparazione meccanica della medesima è il solo mezzo per soddisfare economicamente alla sempre crescente ricerca di materie prime per la fabbricazione della carta. Gli inglesi lavorano già da 16 anni l'erba sparto; guesta pianta viene trattata come i cenci se non che esige maggior dose di soda e maggior dose di mezzo decolorante di quel che si richieda dai cenci più grossolani. Recentemente le fabbriche di carta inglesi intrapresero la lavorazione del bambou che nella China e negli Stati Uniti è già impiegato a quello scopo. Nell'anno scorso dalle coste occidentali dell'Africa venne importato un nuovo materiale, la corteccia fibrosa dell'albero baubab l'Adansonia digitata. Il prezzo è di 35 a 58 fr. al quintale in Londra. Anche le foglie di alcune palme specialmente la Chamoerops humilis vengono impiegate allo scopo di fabbricar carta. Una ditta inglese ha ora il progetto di impiegare nella fabbricazione della carta le fibre di cotone aderenti ai semi di cotone nonchè le scaglie del seme stesso: i semi forniscono circa il 30 p. 0/n di scaglie fibrose e queste circa il 30 p. 0/0 di pura fibra. La quantità di semi corrispondente ad un raccolto di 3 milioni di balle di cotone importa circa 11 milioni di quintali, e la quantità di fibra utile quint. 2 milioni.

Merita infine speciale considerazione nella fabbricazione della carta la fibra del *Phormium tenax*. La carta che si ricava si distingue specialmente per la sua tenacità che la rende adatta per documenti, banconote, carte di valore ecc.

8.—La crisi avvenuta nel commercio del cotone durante l'ultima guerra d'America ha fornito l'occasione di studiare più d'appresso alcune proprietà delle piante. L'attenzione dei tecnici si rivolse specialmente all'applicazione di certe fibre vegetali per farne filati e tessuti. Data da quell'epoca l'uso delle fibre di Jute, di Rheagras, del Linagras, della spartea; l'impiego di queste fibre si estende ogni giorno perchè esse si distinguono per bellezza e finezza nonchè per la semplicità della lavorazione. Nella serie delle fibre tessili nuovamente introdotte dobbiamo comprendere anche l'Apocynum. Una varietà di questa pianta l'Apocynum Cannabinum si impiega già nella Virginia e in altri stati di Nord America per farne reti e maglie. Gli Svedesi la introdussero recentemente per farne tessuti. Coll'Apocynum si ottengono tessuti bianchi e fini di lucentezza serica: l'Apocynum Venetum e l'Apocynum Illirycum sono quelli più generalmente usati nelle fabbriche Russe, Persiane e Svedesi.

### (Dingler's Polytech. Jour. 1871. 334).

9.—La seguente mòdificazione introdotta nel processo primitivo di Graebe e Liebermann (1869) per la fabbricazione dell'alizarina per via di sintesi è degna dell'atten -

253

33

zione dei tecnici. Prima di tutto onde ottenere l'antracene la ditta Iul. Brönner e Guskow a Francoforte a M. distilla l'asfalto con vapore surriscaldato, e purifica colla rettificazione il prodotto ottenuto. Per preparare l'antrachinone essi riscaldano l'antracene col doppio peso di acido nitrico del peso specifico 4.3 - 4.5 e quindi lo lavano. La trasformazione dell'Antrachinone in Alizarina e Porporina si ottiene poi sciogliendo l'antrachinone in una conveniente quantità di acido solforico tiepido e quindi aggiungendo nitrato mercurioso. Il prodotto ottenuto e disciolto in un'alcali e quindi precipitato mediante un'acido. Il precipitato contiene quantità variabili di Alizarina e Porporina. Questo processo è già attivato su vasta scala nella fabbrica di Meister, Lucius e Comp. a Höchst presso Francoforte a M.

#### (Praetischer Maschinen Constructeur 1871).

40. — L. Hamel in Manchester fece patentare il 22 giugno 1870 un nuovo processo o meglio un miglioramento dell'attuale assai costoso metodo di stampa coll'indaco. L. Hamel immerge il tessuto in una soluzione di un sale d'anilina (probabilmente cloridrato) e di clorato di potassa, la quale per ogni 4 quarti d'acqua contiene a seconda della stoffa e della intensità del richiesto colore 28 a 434 gr. di sale d'anilina e  $3 \frac{1}{2}$  a 112 gr. di clorato di potassa. Dopo di ciò il tessuto viene essiccato ed i richiesti colori vengono stampati nel modo ordinario, ed in fine si tengono appesi per due o più giorni in un locale la cui temperatura è di  $26^{\circ}-27^{\circ}$  C. Eseguita questa operazione si tinge con indaco e precisamente si impiega per ogni libbra inglese (di 454 gr.) di tessuto, 7 a 56 gr. di indaco a seconda del disegno, dell'intensità del colore e della bontà dell'indaco. In questo modo disegni bianchi bleu, verdi, ranciati, gialli rossi e neri si ponno produrre su fondo bleu a prezzo molto minore che col solito processo. (Reimann's Färb. Zeit. 1871, P. 8).

11.—La sintesi dell'azzurro d'indaco è un nuovo trionfo della chimica moderna: essa mostra quanto sia giusto il modo di considerare i fenomeni oggidi invalso, e nello stesso tempo che è del più grande interesse teorico, merita la più attenta conside, razione dei pratici poichè non potrà a meno di venire il giorno in cui questa si operta sarà applicata dall'industria. Emmerling e Engler prepararono dapprima mediante la distillazione secca dell'acido benzoico coll'acetato di calce l'acetofenone che è il metilketone dell'acido benzoico, l'acido nitrico fumante trasformò poi l'acetofenone nel nitroderivato da cui mediante il calore furono eliminate 2 mol. di acqua, e il residuo fu poi ridotto col mezzo della polvere di zinco e della calce sodata. Così la formazione del bleu d'indaco si effettua con 2 mol. di acetofenone.

12.—Le soluzioni di ferricianuro si decompongono facilmente formandosi ferrocianuro potassico e separandosi bleu di Prussia; le sostanze organiche favoriscono questa scomposizione; finora per altro non si è mai pensato che la causa principale di questo fenomeno potesse essere la luce. Vogel ha constatato con sicurezza questo fatto mediante una serie di esperimenti da cui risulta che la soluzione di 1 p. di ferricianuro in 10 p. di acqua è tanto sensibile alla luce che basta esporla durante alcuni secondi ai raggi solari perchè si trasformi completamente. Vogel ha cercato di utilizzare questo fenomeno per la produzione di imagini fotografiche; imbevette dei fogli di carta di una soluzione di ferricianuro del titolo 40 p. 0/0 e l'asciugò all'oscuro. Questa carta posta sotto un negativo direttamente illuminato diede traccie di un'imagine che si sviluppò molto più immergendo la carta in una soluzione di cloruro ferrico. Per la fotografia questi fatti non hanno significato perchè come tutti sanno le combinazioni cianiche sono di una stabilità equivoca, ma ai fabbricanti di prodotti chimici'essi consigliano di far evaporare fuori dell'azione della luce le soluzioni di ferricianuro; tali soluzioni dovranno sempre conservarsi entro boccie gialle.

### (Phot. Mittheil, 1871, 273).

13.—Nella preparazione del carbone d'ossa si forma una certa quantità di polvere di carbone che le raffinerie di zucchero non impiegano e che in generale ha poco valore; onde evitare questa perdita la ditta Frêres Pilon di Parigi inventò un processo nel quale le ossa stesse dopo essere state digrassate vengono frantumate e ridotte in piccoli pezzi che si calcinano entro appositi recipienti e così si ottiene subito carbone d'ossa granuloso. Durante la suddetta frantumazione si ottiene inevitabilmente una certa dose di polvere che si separa mediante stacciatura prima della calcinazione; questa polvere d'ossa è venduta agli agricoltori come concime.

(Monit. Scientif. 771).

14.—Per la filtrazione di liquidi spiritosi il Würtemb. Gewerb. Blatt indica il seguente processo che è impiegato come un segreto nelle fabbriche di Germania: si prende carta senza colla, tagliata in pezzetti di 1 cent. quad. cadauno, e si mescola col liquido da filtrarsi: questa carta forma così col liquido una pasta liquida che si versa entro sacchi di fianella dal quale scola poscia un liquido limpidissimo: si può anche procedere altrimenti; si tiene la carta suddetta in macero nell'acqua per circa 12 ore: si agita ben bene la pasta formatasi e poi la si versa sopra un pannolano ben teso: quando l'acqua è scolata totalmente si distende la pasta uniformemente sulla fianella mediante una spatola di legno, la si lascia asciugare da sè e si ottiene così un mezzo filtrante superiore a quelli finora impiegati. (Würt. Gewerb. Blatt. 1871).

Biella 17 aprile 1871.

LUIGI GABBA.

## Bivista di Chimica Fisiologica ed Agraria.

1.-Gunning analizzò il latte dell'ippopotamo.

Due ore dopo l'emissione, il latte presenta una reazione acida, e coll'osservazione microscopica si rilevò che i corpuscoli del latte sono molto più grandi di quelli che si riscontrano in altri animali. Come il latte di giumenta, il latte di ippopotamo è poverissimo di materie albuminoidi. La composizione immediata dei latte d'ippopotamo dalle indagini istituite dall'autore risulterebbe 1a seguente:

Acqua	ι.	•		•									•									•			90,43
Mater	ie	gra	as	se			,							•	•	•		•			•				4,51
Zucch	ero	o d	i I	att	e	coi	ı p	ico	oli	ssi	ma	qı	ıar	ntit	à d	li s	<b>80</b> 8	tan	zc	all	b่นเ	miı	noi	di	4,40
Sali	•	•	•							•	•														0,11
												•													
																									99,43

2.—Dalle ricerche istituite da Graber sul sangue degli insetti e degli altri animali invertebrati risulta che in questa classe di animali i globuli del sangue variano da una specie all'altra, così per la forma, come per la loro grandezza. La forma predominante dei globuli è quella di una lente circolare biconvessa, ma questa forma passa facilmente a quella di nastrini esili che assumono la figura della lettera S o di ferro di cavallo; queste due ultime forme sembrano derivare dalla pressione provata dai globuli quando passano entro vasi strettissimi. Il diametro dei globuli oscilla tra 0,02 e 0,008 millimetri. Avuto riguardo al modo di comportarsi dei globuli sanguigni coi diversi reagenti e sotto l'influenza del calore, del raffreddamento, dell'elettricità, si può asserire con certezza che essi non possono essere identificati nè coi globuli rossi nè coi globuli bianchi del sangue degli animali vertebrati.

I globetti del sangue degli animali invertebrati non presentano nè nucleo, nè membrana cellulare. È carattere distintivo dei globetti del sangue degli animali invertebrati di essere ricoperti di goccioline molto piccole di una sostanza grassa oleosa di un colore giallo più o meno intenso, e che sembrano accennare ad un intimo rapporto esistente tra i globetti del sangue ed il *corpo adiposo* di questi animali. Il colore del sangue, che sembra doversi ripetere dalle materie grasse in esso contenute, varia dal bianco, al bianco giallognolo, al giallo verdastro. Quest'ultima tinta si riscontra a preferenza negli insetti fitofagi. Qualche rara volta il colore del sangue sembra derivare principalmente da uno speciale pigmento disseminato nel siero del sangue, o aderente sotto forma di punteggiature esilissime ai globetti.

La globolina e probabilmente anche la materia grassa contenute nei globetti si separano non di rado in filamenti esili che si dispongono simmetricamente in raggi partendo dal centro dei corpuscoli. Nel siero del sangue l'autore trovò la globulina, la fibrina, un altra sostanza albuminoide non determinata, calce, magnesia, acido fosforico e cloruro sodico. I cristalli, che si separano per l'evaporazione del siero non sono tutti di natura organica. Quelli che sono di natura organica sembrano appartenere ad una medesima sostanza non ancora determinata, ma che però differisce, così per il colore, come per la sua insolubità nell'ammoniaca dall'emoglobina.

(Wiener Anz. 1871 N. 2).

3.—Preyer ritiene d'aver ottenuto una nuova materia cristallizzata dal sangue degli animali vertebrati, che egli chiama ematoina. Se si aggiunge ad una soluzione acquosa di sangue affatto decruorata, oppure ad una soluzione acquosa di ematoglobina pura il proprio volume di etere e poco acido acetico, si ottiene uno strato etereo il quale si colora subito in bruno e, sottoposto all'analisi spettrale, presenta lo spettro d'assorbimento già osservato nel sangue da Stokes fino dall'anno 1864. Il liquido etereo evaporato con cura lascia per residuo l'ematoina la quale si presenta in cristalli aghiformi, qualche volta ricurvi, aggregati a stelle oppure isolati. Questi cristalli sono birifrangenti, sono insolubili nell'acqua, nell'alcool, nell'etere, e si sciolgono invece facilmente nelle soluzioni di potassa e di acido acetico; essi superano in grandezza quelli delle altre materie cristalline del sangue, cioè l'emina, l'ematoidina e l'ematina di Lehmann, colle quali, a detta dell'autore l'ematoina non è identica.

#### (C. Blatt. med. Wissens. vol. 9º 51).

4.—La sciagurata situazione in cui da molti mesi si trova la metropoli francese doveva necessariamente influire sulla natura degli argomenli trattati da quella Accademia delle Scienze. In vero, scorrendo i resoconti delle sedute tenute in questi ultimi tempi, si scorge assai agevolmente come la maggior parte delle questioni chimiche trattatevi si possono riassumere nei due capitoli: Chimica della fame, e Chimica della distruzione.

Tra gli argomenti che hanno acquistato una importanza di attualità, va annoverato certamente tra i primi quello del potere alimentare delle diverse sostanze commestibili. Nella seduta del 5 dicembre 1870 il signor Carlo Gazeau ha comunicato all'Accademia delle Scienze il risultato di alcune ricerche sperimentali da lui istituite sulla facoltà alimentatrice delle foglie di coca.

Chi mastica le foglie di coca, a detta di molti osservatori, può per un tempo più o meno lungo sopportare l'astinenza del cibo senza soffrire perdita alcuna nelle proprie forze e senza provare la sensazione della fame. Molte furono le ipotesi immaginate per spiegare questo modo d'agire della coca. In questi ultimi anni si riteneva generalmente che la coca diminuiva i prodotti di dissimilazione arrestando il movimento di denutrizione: spiegazione questa che al Gazeau come a molti altri sembrava assai soddisfacente a priori. Però chi ben riflette deve tosto accorgersi che questa ipotesi è in aperta contradizione coi più comuni principii della fisica e della fisiologia; infatti come si può ammettere che il lavoro muscolare possa esercitarsi senza la produzione di una equivalente quantità di calore, che nel caso dell'astinenza dagli alimenti deve necessariamente essere prodotta dal lavorio di metamorfosi regrediente dei tessuti vivi?

In fatti il Gazeau avendo voluto controllare coll'esperienza l'attendibilità dell'ipotesi sopraenunciata, ha ottenuto delle risultanze che ne provano in modo irrefragabile la

;

falsità. L'autore si condannò per due mesi ad un regime identico con o senza l'uso della, foglia americana. Durante questo tempo raccolse ed analizzò le urine per determinare la quantità di urea contenutavi. L'eliminazione di questa sostanza aumentò sempre sotto l'influenza della coca; nelle proporzioni dell'undici per cento quando era presa alla dose di dieci grammi al giorno; e del sedici e fino del ventiquattro per cento quando era presa in una dose doppia. La coca aumentò le secrezioni della saliva e dell'intestino, e usata nelle dosi sopra dette aumentò costautemente il peso dell'urina di 400 grammi per ogni ventiquattro ore.

La coca, conchiude l'autore, aumenta adunque l'urea contrariamente all'ipotesi generalmente ammessa. Ora questo aumento dell'urea, indizio costante di aumento di attività nella metamorfosi dei principii azotati, spiega l'esaltazione delle funzioni vitali e l'aumento dell'energia muscolare presso chi usa la coca senza contemporaneamente astenersi dal cibo.

La coca permette ancora a chi è condannato al digiuno, o meglio ancora ad una alimentazione insufficiente, di lavorare energicamente per molti giorni, ma in questo caso il lavoro è prodotto a spese dei tessuti vivi, in modo che si può giustamente asserire che chi fa uso della coca per sopperire a difetto di alimentazione diventa autofago.

Il Gazeau ha fatto pure delle esperienze dirette a spiegare l'assenza della sensazione della fame, quando durante una alimentazione insufficiente si fa uso della coca. Secondo l'autore la coca produrrebbe un'azione anestetica sulla muccosa dello stomaco in modo di elidere il senso di dolore che si sente all'epigastrio durante la dieta. D'altra parte la masticazione moderata della coca, aumentando la secrezione delle glandole salivali, fa introduri e nello stomaco una quantità di saliva, che il Gazeau ritiene tra i 540 ed 1240 grammi ogni due ore, ora questo liquido distendendo le pareti dello stomaco ne impedisce il contatto e diminuisce la sensazione della fame.

> (Compt. rend. de l'Acad. des Sciences 5 Dec. 1870). ALFONSO COSSA.

# SOMMARIO DI GIORNALI

### Journal für praktische Chemie.

Vol. 3º 4871, N. 3.

ALESSANDRO E MICHELE SAYTZEFF—Comportamento del joduro butilico normale con la potassa alcoolica, p. 88.

Il joduro di isobutile (dall'alcool isobutilico delle fermentazioni) sotto l'influenza d'una soluzione alcoolica e concentrata di potassa, fornisce del butilene in quantità quasi teorica come risulta dalle esperienze di Butlerow (1) il quale impiegando

100 grammi di joduro di isobutile150• alcool a 90°100• idrato potassico

ottenne fra 10 e 11 litri (o 0,8 a 0,9 della quantità teorica) di questo gas, ed osservò

(1) Zeitschr. f. Chem. 1870, p. 237.

la formazione d'una scarsa quantità d'un prodotto liquido etereo ch'egli considerò come etere isobutil-etilico.

Gli autori dimostrano che il joduro butilico normale, trattato similmente colla potassa alcoolica, dà come prodotto principale etere butil-etilico, e in quantità piccola del butilene. Possono essere impiegate le materie reagenti nelle sopraindicate proporzioni di Butlerow, è meglio però di aumentare la quantità di potassa: In un pallone munito d'un refrigerante a riflusso e contenente 150 gr. di alcool a 90° e 200 gr. di idrato potassico in polvere, si introducono, dopo aver riscaldato questo miscuglio nel bagno maria, in quantità non troppo piccole 100 gr. di joduro butilico. La reazione incommincia subito e viene completata per un legiero calore mantenuto per alcune ore. Il butilene si svolge come gas, mentre l'etere resta nella soluzione alcoolica dalla quale può essere separato in gran parte direttamente per mezzo dell'acqua. Per ottenere ancora quella quantità che ivi resta disciolta, si sottomette questo liquido alla distillazione fino a che il distillato non viene più intorbidato dall'acqua. Lavando il prodotto ottenuto, coll'acqua, asciugando col cloruro di calcio, e distillandolo ripetutamente sul sodio metallico per togliere più sicuramente le ultime traccie di alcool, si ottiene l'etere butilo-etilico nello stato puro, nel quale forma un liquido mobile, della densità 0,761 a 0°, che rassomiglia nell'odore all'etere ordinario e che bolle fra 91,5° e 92,5°; 100 gr. di joduro fornirono circa 25 gr. dell'etere, e 3,5 litri di butilene.

L'etere butil-etilico, riscaldato in un tubo chiuso con ac. jodidrico a 100° fornisce i joduri di etile e di butile i quali furono riconosciuti ai rispettivi punti d'ebollizione (70° e 130°).

Il butilene ottenuto dal joduro butilico normale è un gas che può essere facilmente liquefatto con un miscuglio refrigerante di neve e sale. Possiede l'odore dispiacevole degli idrocarburi e viene facilmente assorbito dal bromo. Per istudiarne la costituzione fu sottomesso all'azione dell'acido jodidrico e a quella dell'ac. ipocloroso.

Una soluzione satura di ac. jodidrico in palloni chiusi messa in contatto per alcuni giorni con butilene si combina ad esso alla temperatura di circa 22º dando origine ad un olio il quale dopo essere lavato coll'acqua ed asciugato col cloruro di calclo bolle fra 116 e 120°. E provato così ch'esso non è il joduro normale che bolle a 130°, ed è reso probabile che sia invece il joduro del metiletilcarbinol (p. d'eboll. fra 119 e 120°) o anche quello dell'alcool isobutilico primario (p. d'eboll. 120 Würtz; 122,5 Pierre e Puchot).

Trattando il joduro proveniente dal butilene con acetato argentico ed acido acetico glaciale, gli autori ottennero oltre ad una considerevole quantità di butilene un etere composto il quale dopo essere purificato possedeva un punto d'ebollizione fra 110 e 113º. Saponificandolo in un tubo chiuso con una soluzione concentrata di potassa a 120° si ottenne per una distillazione il corrispondente alcool butilico, che fu purificato per distillazione su carbonato potassico fuso, e asciugato distillandolo sopra un poco di sodio metallico. Esso bolli fra 97º e 100º, possiedeva un grato odore alcoolico diverso però completamente da quello degli alcooli primario o tertiario. Pare perciò essere l'alcool butilico secondario; anche l'ossidazione del joituro eseguita col bicromato potassico e l'acido solforico appoggiava questa conclusione, essendosi prodotto un liquido oleoso delle proprietà generali dei ketoni (metiloetiloketone) in piccola quantità e come unico acido l'acetico. L'azione dell'acido ipocloroso sul butilene è molto lenta, di maniera che 2 1/2 litri di butilene richiedevano 5 giorni per essere assorbiti. Dal prodotto si tolse l'eccesso dell'acido ipocloroso mediante il solfito monosodico, e lo si sottopose alla distillazione. Il distillato fu messo in contatto con amalgama di sodio (contenente 1 per cento di Na), con la precauzione di mantenere mediante l'aggiungimento di acido idroclorico una reazione acida; poscia decantato dal mercurio, aggiunto del carbonato potassico, e di nuovo distillato. La piccola quantità

di alcool così ottenuta fu ossidata ed il prodotto trasformato in sale di argento il quale nell'analisi diede numeri che si avvicinano alla composizione dell'acetato argentico. Segue da ciò che l'alcool butilico, che si forma dal butilene coll'acido ipocloroso e successivo trattamento coll'amalgama di sodio dev'esser anch'esso il secondario.

Fondandosi su questi fatti gli autori deducono pel butilene proveniente dall'alcool butilico normale le formule possibili:

4.	2.
CH3	CH3
CH <sub>2</sub>	СН
CH	CH <sub>2</sub>
CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>

fra le quali per diversi considerazioni ritengono la prima come la più probabile.

SCHNEIDER-Solfosali e nuovi solfuri del palladio, p. 103.

L'autore descrive le esperienze che formano la continuazione delle sue ricerche sui solfuri metallici e che hanno condotto alla scoperta di solfosali del palladio ed a due nuovi solfuri di esso: PdS<sub>2</sub> e Pd<sub>2</sub>S.

1. Solfopalladato sodico PdS<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> e bisolfuro di palladio PdS<sub>2</sub>.

Fondendo per 10 minuti sul cannello una miscela di 12 p. di carbonato sodico secco e 12 p. di solfo con 1 p. di cloruro pallad-ammonico giallo o con 1/2 p. di solfuro di palladio PdS, si ottiene una massa rossobruna omogenea, che si discioglie quasi completamente con color bruno-scuro nell'acqua, lasciando solamente traccie di sottili aghi grigi di splendore metallico. La soluzione acquosa, resa acida coll'acido cloridrico, dà un precipitato bruno, formato di bisolfuro di palladio e solfo libero.

Dalla fusione d'un miscuglio di 6 p. carbonato sodico 6 p. di solfo con 1 p. di cloruro pallad-ammonico giallo o con 1/2 p. solfuro di palladio PdS risulta un prodotto contenente numerosi aghi bruni, che difficilmente possono essere separati nello stato puro e che in seguito ad un'analisi indiretta possiedono la formola PdNa<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. L'acqua li discioglie colorandosi in rosso bruno; la soluzione in presenza dell'aria atmosferica si scompone parzialmente con formazione di iposolfito e precipitazione di bisolfuro di palladio. L'alcool assoluto è senz'azione sul composto. Per stabilirne la composizione, l'autore estraeva mediante dell'alcool assoluto dal prodotto della fusione il polisolfuro sodico; ed asciugato in una corrente d'idrogeno il residuo formato dal nuovo composto e da solfato sodico, lo divise in due parti, e determinò nell'una il palladio e l'intiera quantità di solfo (contenutoci sotto forma di solfuri e di solfato); e nell'altra palladio, acido solforico e sodio (contenutoci in parte come solfato). Il risultato ottenuto corrisponde colla formula

Na2PdS3	0	S—Na   IV Pd <del>—S</del>   S—Na
	•	

	Calcolo	Trovato					
Na -	- 18,50	48,53					
Pd	42,88	43,69					
S	38,62	37,77					

Per controllare ulteriormente questa formola, l'autore trattava il miscuglio di solfopalladato e solfato sodico (che si ottiene estraendo, mediante dell'alcool, dal prodotto della fusione completamente il polisolfuro di sodio) con una soluzione di nitrato argentico in alcool di 90°, la quale trasforma il color bruno rossiccio dei cristalli in bruno molto scuro.

Aggiungendo man mano dell'acqua contenente una piccola quantità di nitrato argentico, e lavando completamente si ottiene un composto argentico allo stato puro il quale corrisponde alla formola Ag<sub>2</sub>PdS<sub>3</sub> e pel quale l'autore propone il nome di solfopalladato argentico.

Per ottenere il bisolfuro di palladio si prepara nel qui sopraindicato modo il miscuglio di solfopalladato e solfato sodico e lo si introduce nell'acido cloridrico diluito. Così ottenuto è bruno nero, allo stato secco inalterabile all'aria, mostrando sotto il microscopio la forma cristallina del solfopalladato col quale fu preparato. Riscaldato in una corrente di CO<sub>2</sub> fornisce dello solfo e si trasforma secondo il grado di calore in PdS e finalmente in Pd<sub>2</sub>S.

L'acido nitrico bollente l'attacca; l'acqua regia lo scompone facilmente, producendo soluzione senza separazione di solfo.

2. Solfopalladato potassico-palladico e sottosolfuro di palladio Pd<sub>2</sub>S.

L'autore non è riuscito di preparare allo stato puro il composto potassico  $PdK_2S_3$ ; il prodotto della fusione (fatta al color rosso nascente) di 1 p. di cloruro palladio ammenico giallo o di 1/2 p. di solfuro di palladio PdS con 6 di carbonato potassico e 6 di solfo si sciolse soltanto parzlalmente in acqua, dando una soluzione bruna che oltre al polisolfuro potassico contiene del solfopalladato; mentre rimangono indisciolte pagliette esagonali sottili, di color azzurro-violetto. Queste possono essere lavate con acqua senza subire scomposizione; esse sono azzurro-acciajo nello stato secco e contengono Potassio, Palladio e Solfo nel rapporto atomistico di 2 a 3 a 4, dal quale l'autore deduce la formola

 $K_2S,Pd_2S \ PdS_2.$ 

Riscaldati per se fuori il contatto dell'aria questi cristalli si spezzano in piccoli frammenti senza subire scomposizione; in una corrente d'idrogeno al rosso chiaro vi ha luogo riduzione parziale: si forma una polvere grigia chiara, la quale in parte si discioglie nell'acqua dando una soluzione bruna contenente potassio e palladio nel rapporto atomistico come 4 a 1, e la quale con acido cloridrico fornisce un precipitato di PdS<sub>2</sub>. Il solfopalladato potassico-palladico sottomesso all'azione dell'acido cloridrico di concentrazione media, diventa grigio e cede a questo tutto il potassio, senza che si svolga dell'idrogeno solforato, o dell'idrogeno. L'autore è occupato a studiare questo comportamento.

Riscaldando durante 13 a 20 minuti fino al rosso chiaro una miscela di 1 p. di cloruro pallad-ammonico giallo (o di 1/2 p. di solforo di palladio PdS) con 6p. carbonato potassico (1), 6p. di solfo e 3p. di cloruro ammonico, si ottengono soltanto traccie di questo composto e punto del solfopallodato; ma si forma come prodotto principale il sottosolfuro di palladio Pd2S, in forma di globetti fusi di color grigio, che facilmente possono essere ridotti in una polvere grigia-cenerino. Essi possiedono splendore metallico, struttura cristallina e un peso spec. a 45° di 7,303. Gli acidi semplici sono senza azione, e l'acqua regia bollente li attacca pochissimo.

W. HEINTZ — Ancora una parola sulla costituzione dell'acido diglicolico, del di e del triglicolamidico, p. 120 (2).

A. CLAUS-Sulla costituzione chimica dell'acido diglicolico e degli acidi glicolamidici, p. 123.

(1) 0 sodico.

(2) Di queste memorie, e delle altre precedenti su questo argomento, daremo un estratto in uno dei numeri successivi. H. KOLBE — Sulle formole di struttura e sulla teoria del congungimento degli atomi, p. 127 (1).

W. STEIN-Sulla impossibilità di sostituire alla soda la potassa nella fabbricazione dell'oltremare, p. 137.

L'autore in una precedente memoria (vedi p. 140) ha attribuito il colore dell'oltremare ad una azione ottica tra il solfuro alluminico e le altri parti costituenti; restava a trovare la ragione perchè la soda non può essere sostituita dalla potassa nella fabbricazione di questo colore, come ciò risulta dalle esperienze di *Gmelin* confermate da Ritter. Le esperienze intraprese a questo scopo dimostrano, che colla potassa ottiensi un composto dal tutto analogo all'oltremare ordinario, il qual composto però è instabilissimo, essendo il silicato potassico-alluminico alterato dall'acqua e perciò incapace di preservare dalla scomposizione il solfuro alluminico che l'autore trova essere contenuto nel prodotto.

A. SCHWARZER — Sulla determinazione volumetrica dell'ossido di ferro per mezzo dell'ioduro potassico, p. 139.

GRIESS-Biamidobenzina nuova, p. 143.

Sotto il nome di acido uramidobenzoico l'autore descrisse nell'anno 4869 una sostanza della formola empirica  $C_8 H_8 Az_2 O_3$  che in varii modi può essere ottenuta dall'acido amidobenzoico  $C_6 H_4 \begin{cases} COOH \\ AzH_2 \end{cases}$  e la quale sotto l'influenza dell'acido nitrico cambia due atomi d'idrogeno contro due volte il gruppo  $AzO_2$  e fornisce in questa maniera l'acido binitro-uramidobenzoico  $C_8 H_6.(AzO_2)_2 Az_2 O_3$  il quale ultimo, riscaldato coll'acqua subisce una scomposizione e dà origine a due acidi isomeri

 $C_7H_6Az_2O_4$  (2) che debbono essere considerati come nitroderivati  $C_6H_3$  (COOH AzH<sub>2</sub> dell'a-

cido amidobenzoico. Per riduzione di questi derivati formansi due nuove sostanze, isomere anch'esse fra loro e con l'acido biamidobenzoico. Il sig. Griess ha ora sottoposto queste due sostanze alla distillazione secca, ed ottenne da ambedue la stessa biamidobenzina, diversa dalle due finora conosciute pei lavori di A. W. Hofmann. La nuova base cristallizza dall'acqua calda pel raffreddamento in tavoletto o pagliette, fonde a 99° e distilla a 232°, mentre l'ortobiamidobenzina (dai nitro-anilidi) fonde a 140° e bolle a 267 e mentre la parabiamidobenzina (che prende origine dalla binitrobenzina) possiede un punto di fusione di 63° ed il punto d'ebollizione a 287°.

Il solfato della nuova biamidobenzoica ha la composizione

$$C_6H_4 \begin{cases} AzH_2 \\ AzH_2 \end{cases} SO_4H_2 + 1 \frac{1}{2}H_2O_1$$

cristallizza in pagliette dotate d'un lustro di madreperla e perde completamente l'acqua di cristallizzazione ad una temperatura poco superiore a 400°.

Il cloroplatinato forma aghi rossobruni. Il comportamento della nuova base col cloruro ferrico è tanto caratteristico quanto interessante : Aggiungendo alla soluzione acquosa dell'idroclorato una soluzione concentrata di cloruro ferrico, si vedono apparire nel líquido quasi immediatamente dei belli aghi rossocupo, che formano l'idroclorato d'una nuova base la quale coll'idroclorato si prepara facilmente aggiungen do a caldo dell'ammoniaca. Questa base cristallizza in piccoli aghi giallo-cupo, è insolubile in quasi tutti i solventi neutri e pare possedere la composizione  $C_{12}H_{10}Az_4$  (3). W. KÖRNER.

- (1) Anche di questa memoria daremo in seguito un estratto.
- (2) Beri. Berl. Chem. Ges. 1869, p. 436.
- (3) Il fatto che i due acidi biamidobenzoici ottenuti dai due acidi nitroamidoben-

34

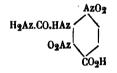
# Zeitschrift für Chemie

Ann. XIV. fasc. 2º 3º e 4º.

P. JANNASCH - Prodotti d'ossidazione del Durol.

Acido cumidinico. Quest'acido nasce accanto all'acido cumilico nell'ossidazione del Durol coll'acido nitrico allungato-formola C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, bibasico ed omologo coll'a-

zoici, che in ultimo luogo provengono dallo stesso acido amidobenzoico ordinario, alla distillazione secca, cioè con perdita di CO<sub>2</sub> forniscono la stessa biamidobenzina pare a prima vista sorprendente, come lo fa anche osservare l'autore; ma si spiega facilmente e senza dover ricorrere all'arrischiata ipotesi d'una trasformazione molecolare, se si considerano i due ossidrili dell'idrochinone e in conseguenza i due gruppi sostituenti l'idrogeno del nucleo in TUTTI i derivati della serie degli ortoderivati come occupanti i posti 1 e 3, mentre pei metaderivati rappresentati dalla pirocatechina si ammette la sostituzione avvenuta nei posti vicini 1 e 2, come ciò aveva già dedotto, quasi due anni or sono (fatti per servire alla determinazione dei luoghi chimici. Giornale di scienze naturali ed econom. Palermo 1869) dai miei studj sull'isomeria dei derivati bisostituiti della benzina. Se si adotta questa supposizione, alla quale oggi nessun fatto ben stabilito si oppone, l'acido binitro-uramidobenzoico di Griess può essere rappresentato colla formola



e perdendo sotto l'influenza dell'acqua oltre al gruppo proveniente dall'urea, una volta l'uno, una volta l'altro gruppo AzO<sub>2</sub>, dà origine ai due nitro-acidi



e per mezzo di questi per riduzione ai due acidi biamidati isomeri fra loro



e diversi dall'acido biamidobenzoico.



derivante dal nitrobenzoico, e si prevede come i due acidi biamidati di Griess danno



cido ftalico. L'acido cristallizza bene, è quasi insolubile nell'acqua, etere e benzina, più nell'alcool bollente, sublima senza fondere. I sali analizzati  $C_{10}H_8CaO_4+2H_2O$  e  $C_{10}H_8BaO_4+2H_2O$  cristallizzano facilmente dalla soluzione acquosa.

F. SESTINI - Alcuni derivati dell'acido propionico.

Propionamide  $C_3H_5O.NH_2$ . Azione dell'ammoniaca gasosa sul cloruro di propionile e dell'Ammoniaca alcoolica sull'etere propionico. Cristallizza dall'etere o cloroformio, fonde verso 76° e sublima a temperatura più alta. Un derivato cloridrico HCl,  $2C_3H_7NO$ , si forma nell'azione del HCl gasoso sulla soluzione eterea e si trova sciolto nello strato liquido inferiore. Aghi deliquescenti, molto solubili nell'acqua e nell'alcool, meno nell'etere; ha reazione acida—Propionamide mercurica Hg2(NH.C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O) si forma nell'azione della soluzione acquosa sull'ossido mercurico a 50°, cristallizza nell'evaporazione della soluzione acquosa. Propionanilide  $C_3H_5O.NH.C_6H_5$  cristallizza dalla soluzione acquosa della massa ottenuta coll' azioni dell'anilina sul cloruro di propionile. — Il propionato ammonico è un sale deliquescente, il quale perde ammoniaca nell'essiccatore sull'acido solforico, come anche nella distillazione trasformandosi in un sale acido. (*Nuovo Cimento* IV, p. 24).

ambedue sotto perdita di CO<sub>2</sub> la stessa biamido-benzina nuova e precisamente la metabiamidobenzina

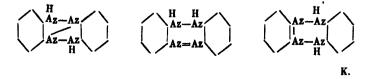
diversa dai due isomeri di A. W. Hofmann, cioè dalla ortobiamidobenzina (derivante dai nitro-anilidi):

AzHa

e dalla para-biamidobenzina

che risulta dalla binitrobenzina.

La base  $C_{12}H_{10}O_4$  è evidentemente una specie di azo-composto e dovrà essere rappresentata per una delle tre seguenti formole:









AzH<sub>2</sub>

AzHe



## W. R. IEKYLL. - Azione dell'acido solforico sul diallile.

Dialilie, che bolle a 59°, fu sciolto nell'etere del petrolio e mescolato a poco per volta coll'acido solforico. Lo strato inferiore, aggiunto d'acqua, dà un olio colorato che bolle sotto 100°. Si ripete tutta l'operazione con quest'olio, si asciuga col CaCl<sub>2</sub> e si distilla sul sodio. — Olio che bolle a 93° facilmente solubile nell'acido solforico e nell'acido nitrico fumante, un poco anche nell'acqua, di odore di menta.—Formola C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O, identico colla sostanza ottenuta da Wurtz coll'azione dell'ossido d'argento sull'iodidrato di diallile. Potassio, potassa caustica e amalgama di sodio non l'attacano. Col miscuglio cromico colorazione azzurra e formazione di acido carbonico e acetico. L'azione del HI fumante a 100° dà ioduro di  $\beta$ essile, che bolle a 165.167°. . L'ossidazione dell'ioduro col miscuglio cromico dava acido carbonico e acetico, senza acido butirico.—Nell'azione dell'acido solforico sul diallite non si forma solfoacido, ma si ottennero dei polimeri del diallile che bollono tra 205.215°, 240-245 e 275-285°. (Chem. news. 22, p. 231).

E. THOREY - Sull'Iosciamina

264

Metodo di preparazione della base, e del solfato e le loro reazioni, senza analisi. (Confr. Gazz. chim. p. 93). (Giornale farm. di Russia 1869 p. 263).

0. Popp. - Cromato di cromo.

Bicromato potassico trattato coll'iposolfito sodico a freddo dà  $Cr_2O_3$ ,  $CrO_3$ , a caldo invece  $CrO_3$ ,  $2Cr_2O_3+9II_2O$ . Precipitati bruni, che sviluppano del cloro col HCl, danno dell'ossido cromico ad alta temperatura e si decompongono in acido ed ossido cronico cogli alcali caustici. (Ann. Chem. Pharm. 456, p. 90).

0. REMBOLD – Sopra alcuni derivati dell'acido gallico.

Azioni dell'acido arsenico sull'acido gallico, a  $120^{\circ}$  e trattamento della parte inso-Inbile nell'acqua coll'amalgama di sodio: La soluzione acidulata cede all'etere alcuni corpi cristallini, principalmente una sostanza cristallina C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>, ed in alcuni casi una sostanza C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>. Questi due corpi sono poco solubili nell'acqua, ma si trovano anche dei corpi cristallini nella parte solubile. Dalla sostanza C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> si descrivono le reazioni. (Ann. Chem. Pharm. 456, p. 146).

I. WEINECK - Fosfato ramico-sodico.

(Ann. Chem. Pharm., 156, p. 57).

E. BRUECKE - Alcuni sperimenti coi cosidetti peptoni. (Acad. di Vienna 61, p. 250).

P. WESELSKY - Soura alcuni cianuri doppj.

L'autore descrive una grande quantità di composti del cianuro di bario coi cianuri di platino, argento, zinco, palladio, nichelio, rame e cadmio; poi cobalticianuro di barico, stronzio, sodio, ammoniaca, anilina, toluidina e combinazioni di quest'ultimi sali tra loro, come pure coll'idrato e cloruro di bario.—Di tutti questi sali si dà la formola.

Determina il peso atomico del cobalto a 29,4-29,6. (Acad. di Vienna 60, p. 261).

M. v. VINTSCHGAU. — Sulla reazione della tirosina e sopra un composio della tirosina col mercurio.

Tirosina e nitrato mercurico a caldo con poco sale mercurico danno

#### C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>,2HgO,2H<sub>2</sub>O(a100°),

con un eccesso di sale di mercurio C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>,3HgO,H<sub>2</sub>O(a100°).

(Acad. di Vienna 60, 276).

H. DBACON.—Nuovo metodo per la preparazione del cloro. (V. Gazz. Chim. vol. 1;p. 76). (Chem. news. 22, p. 157)

W. HEINTZ. — Diglicolamidato con nitrato d'argento.

Dalla soluzione calda di 1 mol. di acido diglicolamidico e 2 mol. di nitrato d'argento cristallizza col raffreddamento  $C_{4}H_6N_2O_7Ag_2+H_2O$ . Non si riuscì di ottenere un composto simile col piombo, col rame e col bario.

(Ann Chem, Pharm. 156, p. 57).

A. MARSCHALL. — Influenza di alcune sostanze organiche ed inorganiche sulla cristallizzabilità dello zuchero di canna.

Precipitano dello zucchero da una soluzione concentrata i sali: solfato, nitrato, acetato, butirato, valerato e malato di sodio; solfato, nitrato e cloruro di sodio; nitrato e cloruro di calcio; aspartato di potassio.

Non precipitano e non favoriscano la formazione di melazzo: Solfato, nitrato, cloruro, valerato, assalato e malato di potassio: cloruro, carbonato, ossalato, citrato, e aspartato di sodio; calce caustica. Favoriscono la formazione di melazzo: Carbonato acetato, butirato e citrato di potassio.

Parti di zucchero precipitate da 1 parte dei soli seguenti : Solfato di magnesio 10, il nitrato 6, il cloruro 17; cloruro di calcio 7,6, nitrato di calcio 4.

(Giorn. per l'industria dello zuchero 1870, p. 339).

A. KUNOL.— Sullo spettro d'assorbimento dell'iponitride liquida.

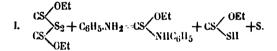
Alle righe d'assorbimento dell'ipornitride gassosa, corrispondono le zone più larghe (nastri) d'assorbimento della sostanza liquida. (Pogg. Ann. 141, p. 167).

C. NEUBAUER—Saggio della morfina accanto alla strichniza.

La soluzione dei sali, aggiunta di alcali libero e trattata con sempre piccole porzioni d'etere, cede una mescolanza delle due basi alla prima porzione, mentrechè gli ultimi estratti contengono soltanto la morfina. (Gior., di Fresenius 1870 p. 240).

Il fascicolo contiene poi i seguenti estratti dai rapporti della società chimica di Berlino 4860 p. 772-914.

A. W. HOFMAMM - Sulla xantogenamide fenica.



11. CS 
$$< SII + 2C_6 H_5 \cdot NH_3 - CS < SII + EtOH + H_2S \cdot NH_5 - CS < SII + EtOH + H_2S \cdot NH_5 + H_5 $

A. W. HOFMANN-Separazione delle etilamine mediante l'etere ossalico.

Esso non attacca la tietrilamina, trasforma l'etilamina in dietilossamide cristallina e la dietilamina in etere dietilossamico, liquido bollente a 230-234°.

1. RIESS. - Isobutilbenzina e isobutilanisol.

Isobutilbenzina preparata col metodo di Fettig, bolle a 459-464° e pesa 0,8577 a 46°. Bromo-nitro-ed amido-derivati sono delle sostanze oleose. L'acido solfocopulato cristallizza e forma un sal baritico cristallizzato.—Isobutilanisol, preparato con fenolo, bromuro isobutilico e potassa alcoolica, bolle a 498° e pesa 0,9488 a 46° — Acido nitrico fumante lo carbonizza — Acido solforico forma un solfoacido — Para — e Orto nitro isobutilanisol si ottengono coll'azione del nitrofenato potassico sul bromuro isobutilico a 480°. Para — è un olio che bolle 275-280° e pesa 1,1361 a 20°—Orto — è un olio bruno, bolle a 283-290° e pesa 1,046 a 20°.—Stagno con HCl. formano dei corpi amidati. L'acito nitrico fumante trasforma i due derivati mononitrici nello stesso derivato dinitrico.

W. E. IUDSON-Acido tricloracetico e triclorocotonico.

Acido tricloracetico ottenuto coll'ossidazione del cloral coll'acido nitrico fumante holle a 195°. A caldo l'ossidazione ha luogo subito. Descrive i sali seguenti:

$$PbC_4Cl_6O_4 + H_2O_1, CuC_4Cl_6O_4 + 6H_2O_1$$

1

i quali cristallizzano bene.—Tricloracetanilide (fonde a 82°) e l'acetotoluide corrispondente (fonde a 102°). Sono composti cristallini.—Tricloracetato isobutilico preparato colla distillazione di 2 mol. di alcool isobutilico, 2 mol. acido tricloracetico ed 1 mol. di acido solforico bolle a 187-189°—Acido triclorocrotonico si prepara coll'ossidazione del cloral crotonico coll'acido nitrico.—L'acido è cristallino, fonde a 44° e bolle a 236-238°; si scioglie in 25 parti d'acqua. Idrogeno nascente (Zn e HCl) elimina cloro. L'acido monoclorocrotonico cristallizza e fonde a 93°. Se ne descrivano alcuni sali.— Cloruro triclorocotonico dall'acido col PCl<sub>5</sub>, bolle a 162-166° ammoniaca lo trasforma in amide triclorocotonico.

Diclorallilene C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> si forma nel riscaldamento del triclorocrotonato argentico coll'acqua e se l'acido libero si tratta con alcali o nell'azione dell'idrato baritico sul cloral crotonico.

Tetraclorocrotonilene C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> si trova trai prodotti dell'azione del PCl<sub>5</sub> sul cloral crotonico.

G. KRAEMER-Azione del cloro sull'aldeide. In presenza di cloruro di carbonio non si forma nè cloruro d'acetile, nè  $C_4H_7ClO_2$ .

G. PFAUNDLER — Calore molecolare degli idrati solforici e calore di combinazione nella mescolanza coll'acqua.

Capacità di calore e calore molecolare per i tre idrati solforici per temperature dai 22° ai 480°,

H. L. BUFF — Sugli acidi amidosolfotoluenici.

L'acido solforico fumante dà colla toluidina due solfoacidi isomerici: l'uno cristallizza in romboedri, l'altro in aghi.—L'acido aghiforme dà nella fusione colla potassa nuovamente toluidina; l'acido romboedrico dà una base differente.

W. WISLICENUS — Sull'acido & iodropropionico.

L'azione dell'ossido d'argento in presenza d'acqua dà quattro acidi differenti: acido acrilico  $C_3H_4O_2$ , acido idracrilico  $C_3H_5(OH)O_2$ , acido diidracrilico  $(C_3H_5O_2)_2O$  e acido paradipimalico  $C_6H_9(OH)O_4$ .

BOLLEY-Nitrazione di composti aromatici in soluzione alcoolica.

In alcuni casi ove l'azione diretta dell'acido nitrico non dà dei nitroprodotti puri, la soluzione alcoolica dà dei risultati migliori come p. e. per l'antracene.

MERZ E WEITH - Acido amidobenzoico e solfuro di carbonio.

In soluzione alcoolica danuo H<sub>2</sub>S e dicarbossil-solfo carbanilide

CS NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO.OH NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO.OH.

Insolubile nei solventi ordinari — fonde sopra 300° e si scompone, forma un sale baritico coll'idrato di bario.

I. THOMSEN-Cloroplatinato di Berillio.

PtCl4,BeCl2+9H2O come il sale calcico, perde 5H2O a 120°, il resto sopra 200°.

I. THOMSEN-Sulla legge d'Avogadro. (V. Gaz. chim. p. 64).

A. BAUER — Una lega di piombo e di platino.

Una lega di 3 p. di piombo e 1 p. di platino fu trattata coll'acido acetico allungato in presenza di aria e  $CO_2$ , tanto che si formava del carbonato piombico. Bimane una polvere crist. Pb-Pt della densità 15,77,fonde facilmente e cristallizza col raffreddamento come il bismuto.

WALLACH B WICHBLHAUS — Nutrazione del  $\beta$  naftol.

In soluzione alcoolica col metodo di Bolley — Dinitro  $\beta$  naftol C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.OH. cristallizza in aghi, e fonde a 195°

WICHELHAUS — Derivati acetilici dell'ammoniaca.

Triacetamide coll'azione dell'anitride acetica sull'acetonitrilo, a 200°-fonde a 78-79°,

la diacetamide a 74° e l'acetamide a 78°. Le tre acetamidi si confondono facilmente. L'acetamide si distingue per il suo odore, la triacetamide per la sua reazione neutra. Diacetamide e acido fosforico dà acetonitrile e amido acetico.

HUBER — Communicazione sul prodotto dell'azione del miscuglio cromico sulla nicotina  $C_6H_5NO_2$ , il quale secondo l'autore è acido piridinocarbonico.

TH. PETERSEN - Sui nitroclorofenoli differenti.

B. RATHKE - Sul cloruro di solfocarbonile e sul mercaptano perclorometilico.

Azione prolungata di manganese e HCl sul  $CS_2$  in presenza di sodio e distillazione del prodotto.  $CSCl_2$  si trova nella parte che passa sotto 80°, e non poteva essere isolato— $CSCl_4$  bolle a 146-147°, è di color giallo e di odore molto disaggradevole—Reazione differente di quest'ultima sostanza.

A. NAUMANN - Sulla legge d'Avogadro (V. Gaz. chim. p. 64).

A. MUELLER — Metodo per l'analisi delle acque.

L. HENRY - Sul cloruro d'iodio.

Formazione di iodato di potassio coll'azione del cloruro d'iodio sul clorato potassico. DITTMAR E KEKULÉ – Sopra un acido glicolico aromatico.

Acido toluilico preparato col cimene fu trattato col vapore di bromo a  $100^{\circ}$ -170°. L'acido bromurato fu trasformato in acido ossimetilofenilo-formico coll'acqua di barite. L'acido C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.OH.CO<sub>2</sub>.H cristallizza dall'acqua calda in aghi schiacciati, che possono essere sublimati.

ERLENMEYER — Sintesi di guanidine sostituite.

Azione della cianamide sui cloridrati d'anilina, di toluidina e di metilamina.

ERLENMEYER — Acidi dell'ossidazione dell'alcool zimobutilico.

ll miscuglio cromico dà a freddo acido isobutirico, a caldo  $CO_2.H_2O$  e acido acetico. ERLENMEYER — Acido valerianico di provenienza differente.

Gli acidi ottenuti col cianuro isobutilico, coll'alcool amilico inattivo e coll'acido isopropilacetico non agiscono sulla luce polarizzata. — L'acido dalla radice è inattivo è identico con quello dell'alcool inattivo e dal cianuro. L'acido dall'alcool attivo e dall'ossidazione della leucina preparata con sostanze albuminoidi, è attivo, ha densità maggiore, e bolle a temperatura più bassa; forma un sale baritico amorfo.

L'acido solforico a 200º lo trasforma in acido inattivo senza alterare le altre proprietà. C. LIBBERMANN — Sulla naftazarina.

Biossinaftochinone  $C_{10}H_4O_2(QH)_2$  poco solubile nell'acqua; più nell'alcool, dal quale cristallizza, forma naftalina nella riduzione colla polvere di zinco. Dà reazioni colorate cogli alcali, coll'allumina, coll'acetato tripiombico e coll'acido solforico.

A. LIEBEN — Azioni del cloro sull'alcool assoluto.

Si forma sempre alcoolato di cloral (fonde a 46°, bolle a 112-115°) il quale coll'acido solforico si trasforma in cloral.

N. BUNGE – Elettrolisi di alcuni composti chimici.

Una solozione alcoolica di solfuro fenico-sodico dà idrogeno e soda al polo – e bisolfuro fenico al +. In modo analogo si scompongono il composto amilico e etilico corrispondente. – KHS. dà idrogeno al – e H<sub>2</sub>S e S al +. Soluzione acquosa di solfobenzoato e isetionato potassico, danno idrogeno al + e ossigeno e acido libero al polo – ·

HUBNER-Dal laboratorio di Gottinga.

E. An gerstein. Debromurazione dell'acido bibromamidobenzoico.

Trasformazione in acido antranilico coll'amalgama di sodio.

L. H. Friebury. Sulla formazione dell'acido ortobromobenzoico.

Si forma nell'azione di bromo e acqua sulla benzamide ed è identico col prodotto del l'azione del bromo sull'acido benzoico e sul benzoato argentico. Nell'azione del bromo sul benzonitrilo pare formarsi dell'acido parabromobenzoico.

Carl Mueller. Saggio dell'idrato di cloral.

Decomposizione colla potassa in tubo graduato e misurazione del cloroformio formato. Resultati concordanti. I. Boeters van Lennep. Acido bromosolfobenzoico e derivati.

Una soluzione scaldata di acido bromobenzoico nell'anidride solforica vien versata nell'acqua ed il filtrato saturato colla calce; il sale di calce cristallizzato dall'alcool

caldo è  $C_6H_3Br < C_{SO_0,O}$  Ca+1 1/2 H2O. Nolto solubile nell'acqua. In modo analogo

si prepara il sale piombico, dal quale si ottiene l'acido libero mediante H<sub>2</sub>S. L'acido libero cristallizzato in agbi deliquescenti. Si descrivono alcuni sali neutri ed acidi, i guali cristallizzano poco bene e si purificano difficilmente. — L'azione del PB5 sul sale sodico non dava risultati netti.— Il cloruro ottenuto col PCI5, trattato a caldo

con Sn e HCl forma per riduzione l'acido tioidrobromobenzoico  $C_6H_3Br < SH_3Br <$ , il

quale cristallizza dall'alcool, fonde a 242-243° e si scioglie appena nell'acqua. I sali di Ca Zn Pb e Ba sono precipitati bianchi, nei quali l'idrogeno del carbossile è salificato. L'azione prolongata dell'amalgama di sodio in presenza d'acqua conduce all'acido

metatioidrobenzoico C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> sostanza cristallina, poco solubile nell'acqua, fonde

a 206° decomponendosi forma dei sali poco cristallini.

ROSENGARTEN E SCRECKER-Sdoppiamento della caffeidina coll'idrato baritico, (Y. Gazzetta chim, p. 92).

G. MEDICUS - Derivati aldeidici di alcune amidi, (V. Gaz. chim. p. 93).

K. KRAUT -- Composti dell'acetopiperidina. (V. Gaz. chim. p. 94).

H. ROSE - Solfoacidi del Mesitilene.

L'acido nitrosolfomesitilenico C6H.(CH3)3NO2SO3H.+11/2H2O si forma coll'azione dell'acido nitrico fumante ben raffreddato sull'acido solfomesitilenico, accanto a un poco di dinitromesitilene, insolubile nell'acqua, mentrechè l'acido vi si scioglie facilmente. L'acido cristallizzato perde l'acqua già sull'acido solforico e fonde a 131º, si scioglie nell'alcool e nell'etere e forma dei sali cristallini per lo più facilmente solubili nell'acqua bollente. Sono stati analizzati i sali di K. Ba. Cu e Pb. Essi deflagrano col riscaldamento. L'acido ridotto col solfuro ammonico da l'acido amidosolfomesitilenico

# C6H.(CH3)3NH2.SO3H.+H2O;

prismi o aghi setacei, solubile nell'acqua e nell'alcool bollenti, di reazione acida. Cristallizza dagli acidi cloridrico e solforico senza combinarvisi. I sali cristallizzano bene e sono solubili nell'acqua ma le soluzioni bollenti mostrano un principio di decomposizione. Alcuni di essi sono stati analizzati.

R. SCHMIDT E GEHREN — Acido fluobenzoico e fluobenzina.

 $C_{14}H_{11}N_{3}O_{4} + 2HFI = C_{7}H_{5}FCO_{2} + C_{7}H_{7}NO_{2}HFI + N_{2}$ Ac. diazoamido Fluoridrato Ac. fluobenzoico amidobenzoico benzoico

il prodotto della reazione si cristallizza dall'acq. bollente, si scolora col carbone e si tratta poi coll'etere, nel quale il fluoridrato amidobenzoico non si scioglie. I cristalli si disseccano a temp. ordinaria. Prismi rombici che fondono a 182º solubili nell'alcool, etere e acg. calda. Di reazione acida, non corrode il vetro; coll'acido nitrico si forma ac. nitrofluobenzoico.--I sali di Ca, Ba e Ag. sono stati analizzati. Colla distillazione colla calce si ottiene la fluobenzina  $C_6H_5Fl$ . Cristallizza in scagliette che fondono a 40° e boliono a 480-183°. Densità di vapore trovata 3,476.

(J. f. pr. Chem. (11) 1, p. 394).

TH. KEMPF — Azione del sogene liquido sopra alcuni composti organici.

Nell'azione del COCl<sub>2</sub> sul fenolo si forma CO  $\{ \substack{O.C_6H_5 \\ Cl.}$  (non analizzato), il quale coll'azione dell'ammoniaca si trastorma in CO  $\{ \substack{O.C_6H_5 \\ NH_2}$ , che fonde a 145° e si scioglie nell'alcool, nell'etere e nell'acq. bollente; forma fenolo ed urea coll'ammoniaca concentrata a 140°.—Il residuo della distillazione del clorocarbonato fenico o la sostanza fissa che vi si forma colla potassa allungata, è carbonato difenico CO(O.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, il quale trattato coll'ac. nitrosolforico passa a CO  $\{ \substack{O.C_6H_3(NO_2)_2\\ O.C_6H_3(NO_2)_2}$  fonde a 125,5 e si sioglie poco nei solventi ordinarii. Si scompone coll'acq. bollente in CO<sub>2</sub> e dinitrofenolo.

Cresol trattato con COCl<sub>2</sub> e poi con NII<sub>3</sub> dà CO  $\begin{cases} 0.C_7H_7 \\ NH_2 \end{cases}$  (fonde a 125°). Carbonato

cresilico non poteva attenersi.—Timol reagisce più difficilmente, ma dà prodotti analoghi.—Con benzaldeide a  $120^{\circ}$  si forma clorobenzol e  $CO_2$ .

$$C_6H_5.CH.O+COCl_2=C_6H_5.CHCl_2+CO_2$$

Coll'acido acetico si ottiene cloruro d'acetile, IICl e CO<sub>2</sub> a 110-120°. Acetonio, epicloridrina, ac. lattico, CS<sub>2</sub> ed i nitrofenoli sono appena attaccati dal COCl<sub>2</sub> liquido.

(J. pr. Chem. (11) 1, p. 402).

TH. WIELAND - Sull'acido solfopirolartarico. (V. Gaz. chim. p. 93).

E. SCHAAL - Derivati dell'ac. Aspartico. (V. Gaz. chim. p. 93).

I. REMSEN — Modo di formazione dell'ac. paraossibenzoico.

Acido solfobenzoico preparato con medodi differenti, e fuso colla potassa caustica da sempre una mescolanza di acido ossibenzoico con molto acido parossibenzoico. Quest'ultimo si separa coll'aggiunta di un eccesso di barite, la quale forma un sale basico poco solubile coll'acido paraossibenzoico.

H. AMMANN - Azione dell' idrogeno nascente (dal NaHg) sulla benzaldeide.

Nalig e benzaldeide in presenza d'acqua o di alcool allungato dà alcool benzoico, idrobenzoina di Zinin e un suo isomero, l'isoidrobenzoina. Quest'ultima si forma in maggiore quantità a caldo ed in presenza d'acqua, mentrechè coll'alcool a caldo si forma più di idrobenzoina. Separazione difficile colla cristallizzazione dall'alcool, nel quale l'isoidrobenzoina è un poco più solubile.—Idrobenzoina si scioglie in 80 p. d'acqua bollente ed in 400 p. a 45° più nell'alcool, fonde a 432,5.—Isoidrobenzoina cristallizzata dall'acqua con acqua di cristallizzazione, dall'alcool in tavole esagonali, si scioglie in 80 p. d'acq. boll. ed in 526 p. a 45°, fonde a 419,5. Azione prolongata di Nalig. non la trasforma in alcool benzoico: formola  $C_{14}I_{14}O_{2}$ .

I due composti trattati con cloruro d'acetile danno due acetati isomerici.

ldrobenzoina si trasforma coll'ac. nitr. in benzoina, isoidrobenzoina dà una massa resinosa non analizzata. — PCl<sub>5</sub> invece dà colle due idrobenzoine lo stesso composto  $C_{12}H_{12}Cl_2$ , aghi poco solubili che fondono a 184°.

W. WERNICKE - Perossidi preparati coll'elettrolisi.

L'autore decompone di preferenza le soluzioni dei sali nel tartrato potassico o sodico ed ottiene così.

Per lo più composti assai compatti di color nero.

(Pogg. Ann. 141, p. 109). 35 0. POPP - Sinantroso, un nuovo zucchero dalle sinanteree.

In Dahlia variabilis ed in Helianthus tuberorus accanto all'inulina. Sostanza amorfa deliquescente della comp.  $C_{12}H_{22}O_{44}$ , otticamente inattiva, si sdoppia in destroso c levuloso, forma un idrato e derivati metallici. Le reazioni si descrivono con una certa estenzione. (Ann. Chem. Pharm. 156, p. 181).

0. POPP - Urea come costituente normale della bile.

(Ann. Chem. Pharm. 136, p. 88).

O. POPP - Inuloide, una modificazione solubile dell'inulina.

Prodotto secondario della prep. del sinantroso. — Dissecc. sopra l'acido solforico  $=C_6H_{40}O_5+H_2O$ , perde  $H_2O$  a 105°, fonde verso 135° e si decompone. Otticamente analogo all'inulina.—400 parti d'acq. sciolgono a 20°, 1,893 inuloide e 0,983 inulina. (Ann. Chem. Pharm. 136, p. 190).

H. WILL - Un nuovo costituente della senava a'ba.

La sinalbina, glicoside della senapa alba, si scompone con un estratto acquoso di senapa in:

> C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>16</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NS0 + C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>NS0<sub>9</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Sinalbina Solfocianoacrinile Bisolfato di glicosio

(Acad. d. Vienna 61, p. 178).

F. A. FLUECKIGER - Alcune reazioni del vetro solubile.

I sali molto solubili di K,Na,Li e AzH<sub>4</sub> hanno la proprietà di precipitare la silice da una soluz. concentr. di vetro solubile. Anche l'ammoniaca, alcune basi annuoniacali e parecchie sostanze organiche hanno questa proprietà.—L'autore dà l'enumerazione di tutti questi corpi secondo sperienze proprie. (Buchner's Rep. 19 p. 237).

S. GOPPELSROEDER — Fenomeni di fluorescenza.

Le osservazioni si riferiscono a soluzioni di differenti alcooli nell'acido solforico riscaldato. (Zeit. anal. Chem. 1870, p. 178).\*

E. LINNEMANN - Notizie preliminari. (V. Gaz. chim. p. 93).

K. KRAUT — Sulla saliretina.

4

La saliretina secondo le analisi dell'autore e quelle del Piria sarebbe

$$C_{14}H_{14}O_3 = C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CH_2.O.C_6H_4.CH_2 OH; \end{cases}$$

egli ammette l'esistenza di saliretine ancora molto più condensate. L'ossidazione coll'acido permanganico non da prodotto ben caratterizzato.

(Ann. Chem. Ph. 156, p. 123).

C. THAN — Formazione di Ozono nella combustione con fiamma.

(J. pr. Chem. (II) 1, p. 415).

W. H. PERKIN — Bromoderivati della cumarina. (V. Gaz. chim. p. 95).

W. H. PERKIN - Nuovi derivati della cumarina. (V. Gaz. chim. p. 206).

I. H. TALBOT - Alcuni metodi analitici. (V. Gaz. chim. p. 199).

Sulla precipitazione dello zinco e del Manganese in forma di solfuri e sulla separazione di stagno e tunsteno.

W. GOULD LEISON — Dosamento dei metalli del gruppo magnesiaco in forma di ossalati. (Chem. News. 22, p. 240).

CH. A. SBELY — Sul potere dissolvente dell'ammoniaca condensata.

Dà col sodio una soluzione azzurra e scioglie anche alcuni altri metalli. La soluzione di sodio abbandona il metallo coll'evaporazione. (*Chem. News.* 22, p. 217).

I. SPEAR PARKER - Dosamento del Manganese nel ferro specolare.

Se non si precipita il rame col  $H_2S$  prima di precipitare il Manganese, allora il  $Mn_3O_4$  contiene essido di rame, che in questo caso si determina separatamente.

(Chem. News. 22, p. 186).

## SCHOENN - Notizie analitiche.

Reazione del solfocianato di sodio coi sali di cobalto.—La tintura di guajaco come reagente.—Saggio dell'ac. nitrico colla brucina.—Amido iodurato e solfato di rame insieme a sali di Cl, Br, Fl e Cy, ed al perossido d'idrogeno.

(Z. anal. Chem. 1870, p. 209).

F. WOBHLER - Sperimento di corso sulla sintesi dell'acqua. (V. Gaz. chim. p. 95).

F. WREDEN - Alcuni derivati dell'acido cunforico. (V. Gaz. chim. p. 204).

**BEILSTEIN E KUHLBERG** - Sulla nitroortotoluidina. (V. Gaz. chim. p. 201).

CARL ERK — Sopra i metalli della Cerite. (Jenaische Zeitschrift 6, p. 299). Di questa memoria sarà dato un estratto in un dei numeri successivi.

JAMES DEWAR — Prodotti di ossidazione della Picolina. (Chem. Neuos. 23, p. 38). Di questa memoria se ne trova il sunto a p. 274 (1).

PAUL JANNASCH - Dimetilbenzina (Xilene) cristallizzata.

Dimetilbenzina prep. coll'az. del sodio sopra una mescolanza di bromotoluene crist. e d'ioduro di metile, dà tra 135 e 137° una frazione che cristallizza col raffreddamento. Questi cristalli fondono a 13°, bollono a 136° e diedero all'analisi la composizione  $C_8H_{10}$ . Cristallizza dalla dimetilbenzina liquida in grandi cristalli monoclinici.

W. D. HERMANN – Dosamento del carbonio nell'acciajo. Analisi elementare della limatura. (Lond. Chem. Soc. 8, 375).

Peter Griess — Nuovi derivati di amidoacidi aromatici.

Acido uramidobenzoico  $C_8H_8N_2O_3 = CO \begin{cases} NH_2 \\ NH.C_6H_4.CO_2H \end{cases}$  si scompone a 200° in urea

ed in acido carbamidobenzoico  $C_{15}H_{12}N_{2}O_{5}$ =CO  $NH.C_{6}H_{4}.CO_{2}H$ . L'A. descrive de NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO<sub>2</sub>H. L'A. descrive de

gli acidi uramidici dell'acido salicilico e ippurico. L'acido uramidosalicilico da un acido carbamidosalicilico, ma non si ottiene un derivato analogo dell'ac. ippurrico. L'ebollizione prolong. coll'acq. scinde l'ac. uramidoippurrico in glicocolla e acido uramidobenzoico. (Journ. prakt. Ch. (il) 4, p. 233).

W. H. PERKIN — Alcuni dericati dell'antracene. (Vedi p. 126).

(Lond. chem. soc. 9, p. 13).

THOM. CHATARD — Filtrazione di precipitati gelatinosi. (Vedi p. 200.) (Chem. News. 22, p. 246).

W. R. NICHOLS — Solubilità degli ossalati alcalini.

1 parti di	alla temp.	si scioglis in p. acqua
C2H2O4+2H2O.	14°5	10,46.
C <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .	13°	31,60.
C2NaHO4+H2O	10°	67,57.
C2K2O4+H2O	16°	3,03.
C2HKO4+1/2H2()	8 <sup>n</sup>	• 26,21.
C211KU4+C2H2O4+2H2O.	£3°	53,25.
$C_2Am_2O_4+H_2O$	13°	23,69.
$C_{2}HAmO_{4}+1/_{2}H_{2}O$	11,5	15,97.
C2IIAmO4+C2H2O4+2H2O	8°	39,68.
	(Wittsteni	. Viertels. Schr. 19, p. 559).

W. STEIN – Distinzione dei colori dei tessuti tinti.

L'A. dà dei metodi di distinzione per 1) colori rossi; fucsina, corallina, robbia, coc-

(1) Riguardo le formule per alcune basi piridiniche confr. questa Gazzetta pag. 53.— Per la sintesi della chinolina ho fatto in quest'ultimo tempo alcuni tentativi facendo agire in tubi chiusi aldeide e cloruro d'etilidene sulla benzamide, acetamide e ammonialdeide sulla benzaldeide. Ma queste reazioni come altre del medesimo genere non condussero fino ad ora allo scopo prefisso. U. S. ciniglia, rosso di Lakdyl, cremesino, fernambuco, santala, saffore, oricella e alve, 2) colori gialli: Orlean, Curcuma, Anilina, ac. picrico, naftalina, robbia, legno giallo, legno fiset, reseda, quercitrina, flavino e Rhamnus. 3) colori verdi: d'anilina, verde di carminio, e differenti verdi prodotti col miscuglio di giallo e di azzurro: verde di cromo e verde arsenicale. 4) colori violetti: anilina, oricella, alcana, campercio, indaco e robbia. (Polytecn. Centr. bl. 1870, p. 1504).

C. SCHRIBLER — Saggio della destrina nello zucchero di canna.

La reazione più sicura è la colorazione rossa coll'iodio, meno sicura e la precipitazione mediante l'alcool forte in soluz. concentrata. Per l'analisi quantitativa serve la polarizzazione prima e dopo l' inversione.

A. SCHRWARZER – Trasformazione dell'amido colla diastasi.

A temperature tra  $0 e 60^{\circ}$  e con quantità differenti di diastasi si trasforma sempre la metà dell'amido in glicosio. Sopra 70° la diastasi deviene inattiva. Una data quantità di diastasi agisce soltanto sopra una quantità limitata di amido. Sotto 60° si forma glicosio e destrina a molecole eguali, sopra 60° 1 mol. di glicosio sopra 3 molecole di destrina. La diastasi agisce anche durante la fermentazione alcoolica.

## (Journ. prakt. Chem. (11) 1, 212).

W. GINTL — Azione del ferrocianuro rosso sopra soluzioni ammoniacali di cobalto. Soluz. amoniacali di protosali di cobalto danno col ferrocianuro rosso una colorazione rossa, forse in seguito di una ossidazione. (Z. anal. Chem. 1870, p. 231).

0. LOEW - Sopra l'amalgama d'idrogenio.

Amalgama di zinco agitato coll'acqua senza l'accesso dell'aria forma ossido di zinco ed amalg. d'idrogenio. — Conviene meglio agitare una soluzione di zinco  $(2 \ 0/0)$  nel mercurio con una soluz. (al 40 0/0) di percloruro di platino. La massa melinosa si decompone presto gonfiandosi e sviluppando dell' idrogeno. — L'amalg. secco scaldato nell'aria produce dell'acqua. — Le azioni riducenti sono eguali a quelle del composto palladico di Graham. — Assorbe l'ammoniaca. — L'amalg. fresco dà collo scaldamento 450 vol. d'idrogeno. — Loew confronta l' idrogeno nascente (H.), la molecola dell' idrogeno (HI) e l'idrogenio (H<sub>2</sub>H) coll'antozono (O), l'ossigeno (OO) e l'ozono (O<sub>2</sub>O).

(Journ. prakt. Chem. (II) 1, p. 307).

E. T. CHAPMAN — Formazione degli eteri solforici mediante l'azione del gas solforoso sugli eteri nitrosi.

# $2C_5H_{11}NO_2+SO_2=(C_5H_{11})_2SO_4+2NO_5$

Il solfato amilico è un liquido oleoso giallo, che si decompone sopra 410°. Ebollizione prolongata coll'acq. lo decompone in alcool amilico ed ac. solf.—Il gas solforoso agisce nel medesimo modo sul nitrito hutilico, ma non agisce sul nitrito etilico.

(Lond, Chem. Soc. 8, p. 415).

#### E. A. LETTS - Composizione degli iposolfiti.

L'autore esamina la questione se l'idrogeno faccia una parte costituente degli ipo solfiti e trova che i sali di Na, Ba, Pb, possono ottenersi affatto anidri. I sali di Sr, Mg, Ni e Co non possono liberarsi di tutta l'acqua senza decomporsi.

(Lond. Chem. Soc. 8, p. 424).

#### M. LAZORENCO - Sopra nitrobenzoilanilide.

Azione della benzaldeide sulla nitranilina 1), della nitrobenzaldeide sull'anilina 2<sup>1</sup>, e dalla nitronilina 3).

<b>Benz</b> oilni <b>tranilid</b> e	Nitrobenzoilanilide	Nitrobenzoilnitranilide
1.) C7H6.N.(C6H4.NO2)	2.) $C_7H_5 \left\{ \frac{NO_2}{N.C_6H_5} \right\}$ (1)	3.) $C_7H_5 \begin{cases} NO_2 \\ N(C_0H_1, N(C_0)) \end{cases}$
aghi gialli che fondono a 66°.	aghi incolori fondono a 61°.	3.) $C_7H_5$ { $\begin{array}{c} NO_2 \\ N(C_6H_4,NO_2) \end{array}$ composto giallo fonde a 114°.

(1) All'occasione delle mie ricerche sull'azione delle basi organiche sulle aldeidi aveva già dato la formola generale alle quali obbediscono anche i camposti preparati



i e 2 non potevano ottenersi coll'azione dell'acido nitrico sulla benzoilanilide

# C7H6.N.C6H5,

come pure 3 non si ottiene colla nitrazione di i e 2.

(Bull. de l'acad. de S. Petersb. 15, p. 372). E. LINNEMANN — Alcune alcalamide dalla serie grassa.

I formiati delle ammoniache composte perdono colla distillaz. dell'acq. e danno le formiamidi corrispondenti. Esse si separano col carbonato potassico dalla soluzione acq. e possono essere disseccate senza alterarsi.—Meti!formiamide bolle a 490°, Etilformiamide a 496-97° — Dietilformiamide è un liquido denso a—20°,bolle a 475-478° e pesa 0.908 a 49°. Si sdoppia con acidi allung. in dietilamina ed ac. formico, con ZnCl<sub>2</sub> in CO, NH<sub>3</sub> e idrocarburi. Formiato di trietilamina dà col ZnCl<sub>2</sub>, etilene acqua e dietilamina.—Etilacetamide si scompone col ZnCl<sub>2</sub> in idrocarburi CO e NH<sub>3</sub>.—Diacetamide dà acetonitrilo e acido acetico. (Acad. id Vienna 4869, p. 60).

N. ZININ — Alcuni derivati della desossibenzoina.

La desossibenzoina non si altera colla potassa alcoolica senza l'accesso dell'aria. Al contatto dell'aria si formano dei cristalli di Benzamarone  $C_{70}H_{56}O_4$  e la soluzione rinchiude benzoato potassico. Il Benzamarone cristallizza in aghi solubili in 4130, p. d'alcool (97 0/0) a freddo ed in 157 p. d'alcool bollente, in 40 p. di benzina bollente, in 35 p. d'acido acetico bollente; è insolubile nell'etere; fonde a **225°** e si decompone nella distillazione. L'ebolliz, prolong, colla potassa alcoolica produce desossibenzoina, acido benzoico ed amarinico e sostanze resinose. L'estratto acquoso dà coll' evaporazione una sostanza oleosa che si rappiglia in isquamme bianche di amarinato potassico, insolubile nella potassa caustica. L'acido acetico ne libera l'acido amarinico  $C_{42}H_{42}O_7$  in forma di precipitato caseoso e cristallino solubile a bollore nell' alcool, nell'etere e nell'acido acetico, insolubile nell'acqua. A 440° si forma un anidride. Amarinato potassico è  $C_{42}H_{40}K_2O_7+H_2O$ . I sali di Ba Pb e Ag sono precipitati amorfi i quali si trasformano in masse cristalline. Il sale argentico è  $C_{42}H_{38}Ag_2O_6$ . Tutti i sali hanno sapore amaro.

(Bull. de l'acad. de S. Petersb. 15, p. 340).

# A. GEUTHER — Sull'acetato trietilico.

Alcoolato sodico puro, cloruro d'etile biclorurato e etere anidro riscaldati in tubo chiuso durante 12 ore a 100-120°. Formazione di NaCl e di una sostanza gassosa clorurata inflammabile. Si tratta coll'acqua, si separa lo strato etereo, che si lava e asciuga e si distilla poi nel bagno maria. Se ne va etere,  $C_2H_3Cl_3$ , etere acetico e rimangono due corpi. 4) Etilene cloroossictilico  $C_2H_3$   $\begin{cases} O,C_2H_5 \\ Cl. \end{cases}$  liquido incoloro, di odore etereo, bolle verso 123° e pesa 1,02 a 22°.—2) Acetato trietilico CH<sub>3</sub>.C(O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> bolle verso

di Lazorenco. La nitrobenzoilanilide, allora non descritta nella memoria pubblicata nel 1866 nel giornale di Palermo, aveva ottenuto col metodo adoperato da Lazorenco, come pure mediante la decomposizione ad alta temperatura di una combinazione di bisolfito d'anilina colla nitrobenzaldeide. Questo composto cristallizza in aggregati sferici di piccoli aghi dalle soluzioni acquose o alcoliche, ha la formola

# C7H5(NO2)O,SH2O3,C6H7N.

e si sdoppia colla fusione direttamente in:

$$C_7H_5 \left\{ {}_{N,C_6H_5}^{NO_2} + 2H_2O + SO_2 \right\}$$

U. S.

142° e pesa 0,94 a 22°. Ha odore differente dell'etere acetico ordinario e si decompone coll'acqua a 120° in alcool ed acido acetico. Questo corpo però non fu ottenuto in istato purissimo. Oltre a questi corpi si formano nella reazione citata ancora etere acetico ordinario e acetato sodico. (Jenaische Z. 6, 221).

UGO SCHIFF.

#### Chemisches Centralblatt.

#### 1871—dal n. 13 al n. 14

#### Num. 13 (29 marzo 1871)

JAMES DEWAR-Sopra i prodotti di ossidazione della picolina.

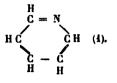
Ottenuta accuratamente, mediante distillazioni frazionate, così pura che tutto al più poteva contenere traccie di lutidina, se ne operò la ossidazione col permanganato di potassio, che sembra agire colla maggior forza, resistendo essa, anche ad alta temperatura, all'azione degli acidi nitrico e cromico.

Trattata adunque la picolina col permanganato, e compiuta che fu la riduzione del medesimo, si separò colla filtrazione ii liquido alcalino dall'ossido di manganese, e poscia se ne raccolsero per distillazione le sostanze basiche. Restava dopo ciò, qual residuo, un liquido alcalino, che evaporato fra i 200° ed i 300°, e saturato con acido solforico diluito, si rappigliò dopo qualche tempo in massa in forza della separazione di lunghi aghi bianchi.

Ora il primo liquido alcalino che si ebbe dalla feltrazione, conteneva dell'acido carbonico, e neutralizzandolo con acido cloridrico, ed aggiungendovi cloruro di catcio, formavasi un precipitato bianco di ossalato calcico, al quale trovavasi inolfre mescolata una piccola quantità di un sale di calcio, dovuto ad un acido più elevato, e probabilmente al malonico. Gli acidi volatili esistevano in quantità ben lieve, ma però vi si potè dimostrare l'acetico ed il nitrico. Frazionata anche quella parte di base che non restò attaccata, e precipitata col cloruro di platino, se n'ebbero due sali, consistenti in un miscuglio di quello di picolina e dall'altro di piridina. Finalmente l'acido che si separò coll'acido solforico, si fece cristallizaare nell'acqua calda, nella quale è solubile, sino a tanto che non fosse più inquinato di acido ossalico e di sali di potassio; e si presentò allora in laminette prive di acqua, simili a quelle della naftalina. Esso ebbe a dimostrarsi quale un acido bibasico, il dicarbopiridinico:  $C_5H_3N(CO_2H)_2$ , il quale adunque trovasi colla piridina nella stessa relazione dell'acido fitalico col benzolo.

Fonde al 210° circa, si gonfia, sviluppa acido carbonico e l'odore della prefata base. Scaldato colla calce sodata decomponesi facilmente, e svolge una sostanza basica, che indubiamente sarà piridina. I sali del mercurio, del rame, del cadmio, dello zinco, del bario e del calcio sono selubili nell'acqua. Singolare è il sale d'argento; esso precipita immediatamente sotto forma di un precipitato bianco gelatinoso, quando aggiungasi del nitrato argentico alla soluzione dell'acido od al suo sale neutro di ammonio, non isciogliesi nell'acqua portata all' ebollizione, nè viene apparentemente alterato dalla luce.

La formazione dell'acldo dicarbopiridenico,  $C_7H_5NO_4$ , dietro l'ossidazione di un miscuglio di picolina,  $C_6H_7N$ , e di lutidina,  $C_7H_9N$ , è del tutto analoga alla formazione dell'acido stalico o terestalico per l'ossidazione degli omologhi del benzolo, od anche per la totale scomposizione dello stesso benzolo, colla differenza però che nell'ultimo caso il Carius adoperava il membro più basso della scrie del benzolo, mentre la picolina è il secondo membro noto della serie delle basi. I membri della serie della piridina si possono disporre in relazione fra sè stessi e con altre serie, una volta che si colleghino come derivati della piridina,  $C_5H_5N$ ; ed in allora incontriamo la picolina,  $C_5H_5N.CH_2$ , e la chinolina,  $C_5H_5N.C_4H_2$ , come il toluolo,  $C_6H_6CH_2$ , e la naftalina,  $C_6H_6.C_4H_2$ . Secondo il Williams l'isomeria nella serie della piridina incomincia col terzo membro, cioè colla lutidina, di cui l'una, secondo ogni verosimiglianza, può considerarsi quale la dimetilpiridina, e l'altra la etilpiridina. La stessa piridina può essere risguardata quale un benzolo, nel quale un CII è sostituito da N, come si può vedere nella formola che segue :



Considerata poi la stabilità ed il modo di formazione di queste basi, non sarebbe punto inverosimile che si potessero produrre mediante la sinuitanea azione dell'acetilene e dei suoi derivati sopra il cianuro d'idrogeno, come il benzolo da quella del solo acetilene. E siccome le ammidi acide stanno alle nonammine nella relazione stessa dell'acido dicarbopiridenico alla piridina, così potrebbesi considerare la glicocolla quale l'acido metilamin-monocarbonico,  $NH_2--CH_2.CO_2H$ . Tuttavia propriamente analogo all'acido piridendicarbonico, fra gli acidi monobasici, havvi il solo acido carbopirrolico,  $C_5H_5NO_2$ , che sta al pirrolo nella relazione medesima, nella quale trovansi gli acidi ammidomonocarbonici alle ammoniache, coi divario però che il pirrolo non è una vera base nitrilata. L'acido,  $C_5H_5NO_2$ , ottenuto dal Huber mediante l'ossidazione della nicotina, ha la stessa composizione dell'acido monocarbopiridenico; e poichè la nicotina ( $C_5H_7N)_2$  differisce dalla dipiridina ( $C_5H_5NQ_2$  soltanto di H<sub>4</sub>, ed il nucleo della nicotina è un nucleo nitrilato, ne viene la probabilità che l'acido di Huber sia un membro della serie alla quale appartiene l'acido dicarbopiridenico, e che la nicotina possegga una costituzione simile a quella delle basi polimere dell'Anderson.

(Ch. News. XXIII, 38).

W. STEIN-Sopra la costituzione dell'oltremare. (Vedl p. 110).

Journ. für praktische Chemie, III, 38).

GRUENE — Fotografia applicata per l'intaglio in legno.

(Photogr. Mittheilung. 145).

LUDWIG UTZ-Sull'attitudine dell'acido lattico alla fermentazione.

Prendendo a considerare alcune circostanze che praticamente incontransi, in dati casi, nella fabbrica della birra, l'autore eseguì alcuni saggi aggiungendo appositamente dell'acido lattico al condimento della birra, e trovò sempre una notevole diminuzione di esso, dopochè la fermentazione era compiuta; così da non lasciare alcun dubbio che nelle citate circostanze parte di quell'acido svanisca, e con ciò la ragione del miglioramento, già notato dai pratici, per opera della fermentazione, nei condimenti acidi della birra. L'autore eseguì anche un'altra ricerca, quella cioè di sperimentare una soluzione di acido lattico con solo lievito ed acqua pura. Dopo la fermentazione egli trovò una certa quantità di alcoole, parte del quale derivava certamente dal lievito per il suo contatto coll'acqua; ma troppo tuttavia per attribuirlo del tutto a questa sola sorgente. Con tutto ciò l'autore non manifesta l'opinione che l'eccesso dell'alcoole derivasse dall'acido lattico, quantunque in una sperienza di confronto instituita con sola

(1) Questa formola della piridina fu dala la prima volta da Körner circa due anni addietro — Vedi il Giornale di Scienze Naturali ed Economiche — Vol. V, p. 111. Palermo 1869. E. P. acqua pura non abbia ottenuto più l'alcoole in quantità da potersi determinare. In tali indagini non ebbe egli altro scopo, senonchè di mettere in evidenza la scomparsa dell'acido lattico durante la fermentazione, e non si addentra punto nella questione dei prodotti, nei quali esso si divida, e se fra questi debbasi enumerare l'alcoole.

(Polyt. Centr. Blatt. XXIV, 1709),

S. ELSTER-Vernici per il bronzo ed il ferro. (Polyt. Centr. Blatt. XX, 73). J. STINDE-Depurazione della gelatina per le impressioni col pimento in opera della luce. (Giorn. citat. 71).-

G. WHARTON SIMPSON-Sopra un nuovo cloruro organico per la fotografia.

É il cloruro ammonico ottenuto dal neutralizzare coll'ammoniaca l'acido cloridrico, nel quale si fece prima sciogliere della seta. (Phot. Mittheil. 202).

Sopra il sistema pneumatico del Liernur per il vuotamento delle cloache. (Deutsch. Ind. Zeit. 1870, 418).

C. LINDE — Osservazioni sopra l'azione delle macchine per il ghiaccio.

(D. Industr. Zeitung, 1871 pag. 55) GAMGEE — Il cloruro idrato di alluminio, quale mezzo disinfettante. (Vedi pag.72).

(D. Ind. Zeit. 1871 pag. 56) Sopra l'asciugamento coi mezzi artificiali.

(D. Industr. Zeitung. 1871. 57)

Apprestamento di una carta che può essere lavata. (Polyt, Journ, 198, 542)

Sopra un liquido da copie per pressione. (D. Industr. Zeit. 1871, 19).

Composizione di una essenza, che vendesi in Berlino, colla quale tramutare qualunque sorta di birra nella Bockbier. (D. Ind. Zeit. 1871, 19)

Sulla conservazione delle uova.

Secondo il signor Stanislao Martin si presterebbe a ciò uno strato di collodio, che nel modo più comodo può esservi applicato, immergendo le uova nel collodio in un recipiente, dal quale, per mezzo di un tubo applicatovi al fondo, sia dato di far fluire l'eccesso del liquido impiegato.

(Blat für Gev. Technic. u. Ind. IV. 286).

R. GERSTL — Trattamento della materia delle cloache, collo scopo di ulilizzare il concime. (Bericht d. Chemisch. Gesellschaf. III. 916)

Sopra il sapone di glicerina.

La glicerina deve il suo uso nella fabbrica dei saponi alla proprietà sua di rendere dolce e morbida la pelle, e di proteggerla dalle screpolature. Quando i saponi di glicerina avessero ad allargarsi maggiormente, dovrebbero i fabbricatori pensare ad introdurvi una quantità maggiore di essa, ed almeno dal 28-30 per cento. I predetti saponi, finora posti in commercio, quando si facciano poche eccezioni, sono tutti trasparenti; e siccome i consumatori ed i commercianti sono nella credenza, che questi saponi tanto sieno migliori, quanto più sieno puri e trasparenti, così tutti gli sforzi dei fabbricatori sono precipuamente diretti a conseguire un sapone di un bel giallo dorato chiaro, di una nitida trasparenza, e della maggior possibile durezza. Ma precisamente questi saponi sono quelli che non potrebbero dirsi di glicerina. Infatti sopra sei differenti campioni dei prefati prodotti appartenenti a fabbriche che godono una particolare riputazione, se ne incontrò uno solo che contenesse il 45 per cento, di glicerina, mentre gli altri non ne avevano che dal 3 al 8 per cento.

I saponi trasparenti posseggono la maggior possibile purezza, e comunicasi loro la trasparenza per mezzo dell'alcoole. La glicerina invece non comunica loro questa qualità, e non possono quindi contenerue molta quando arrivino ad essere trasparenti.

(Würzb gem. Wochenschr: 161)

B. CREDNER - Sopra l'acido solfofumarico. (Zeit. für Chem. VI, 77). Vedi p. 93.

M. REIMANN — Intorno alla così detta pulitura chimica a secco (chemisch-trockene Beinigung) per togliere il sucidume dai vestiti adoperati.

L'essenziale di questo metodo risiede nell'uso della benzina, dell'olio di trementina, dell'etere di petrolio, o di altro liquido atto a sciogliere i grassi. La maggior parte delle macchie per sucidume derivano da materia grassa o da resina, cui trovasi aderente polvere ad una sostanza colorante. Togliendo quindi il grasso o la resina, manca alla polvere l'aderenza e la macchia sparisce.

Il modo pratico poi, con cui viene attuata la predetta pulitura a secco, varia secondo trattisi di lavori eseguiti in piccolo, od applicati in grande; e perciò il Reimann dà un specificato ragguaglio tanto dei primi, come dei secondi, dove nei grandi stabilimenti reggonsi i così detti *Benzintrommeln*, nei quali la lavatura compiesi da sè in ispazio chiuso.

Vien da sè che, dopo un certo numero di operazioni, si va ad avere una notevole quantità di benzina impura, la quale si assoggètta alla distillazione per tranne nuovo profitto. A tale scopo nei grandi opifici adoperasi speciali storte di metallo.

## (Tärberzeitung. Num. 6-8)

W. IANI - Metodo per lavorare i residui dell'uranio.

Nei laboratorii, nei quali si consuma molto uranio per la determinazione volumetrica dell'acido fosforico nei concimi ed in altre sostanze, si è frequentemente condotti ad assoggettare que' residui al lavoro per riaverne l'ossido di uranio, in forza del suo prezzo elevato. Questa operazione però si vede molto spesso trascurata, ed incontransi piuttosto gittati que' residui, senza che si pensi ad utilizzarli. Ciò ha la sua ragione nei metodi proposti, alcuni dei guali sono troppo costosi e richieggono soverchio tempo ed altri sono legati a troppe difficolta. Questo può almeno dirsi dei due metodi che il lani dichiara avere avuto l' opportunità di conoscere praticamente. Il primo è quello con cui l'uranio viene precipitato dalla sua soluzione acida col ferrocianuro di potassio, ed il ferrocianuro di uranio per tal modo ottenuto viene poscia decomposto coll'ammoniaca concentrata. Il secondo sarebbe l'altro per il quale il fosfato di uranio va ad essere decomposto nella sua soluzione acida con un eccesso di sale ferrico; e tutto l'acido fosforico che in tal maniera trovasi combinato coll'ossido di ferro, si precipita poi per mezzo del carbonato sodio. col quale nello stesso tempo ottiensi tutto l'ossido uranico disciolto in condizione di carbonato di uranio e di sodio, che finalmente neutralizzato con acido acetico può senza più impiegarsi nei saggi volumetrici.

L'autore pertanto propone un altro suo metodo, che sarebbe agevole, semplice e poco costoso, e che inoltre somministra quale ultimo prodotto il puro ossido di uranio e sodio. Omettendo qui i singoli particolari del processo, esso consiste nel precipitare con liscivio di soda dal fosfato di uranio l'ossido di uranio e sodio, c scaldarlo col bicarbonato di sodio nel quale si scioglie ben facilmente, nel modo che è qui dato a vedere:

# $NaO_2Ur_2O_3 + 3(NaO_2CO_2) = 2[2(NaO_1CO_2) + Ur_2O_3, CO_2].$

Indi riscaldasi ai 400° incirca il carbonato di uranio e sodio formatisi, così da decomporlo in ossido di uranio e sodio, ed in carbonato sodico che agevolmente viene separato mediante lavature con acqua. La scomposizione è rappresentata come segue:

 $2[2(NaO,CO_2)+Ur_2O_3,CO_2] == NaO,2Ur_2O_3+3(NaO,CO_2)+3CO_2.$ 

Sopra il processo fotografico del Grüne. (Phot. Arch. 11, 229). 36 278

H. VOGEL-Intorno alla sensibilità per la luce del prussiato rosso di potassa (1). (V. pagina 99, 105). (Phot. M. 1871, 273)

Sopra la carta al cloruro d'argento lavato e l'uso di essa nel copiare disegni. (Phot. Arch. XII, 61; e Phot. Millh. 1871, 272).

C. ENGRLMANN - Bagno d'oro con cloruro di calce. (Phot. Arch. XII, 41).

W. ENGLAND - Processo a secco colla morfina. (Phot. Arch. XII, 39).

J. SPILLER — Réduzione dei residui dell'oro e dell'argento per la fotografia. (Phot. Arch. XII, 40).

WAGNER — Intorno al metodo con cui determinare il grado di durezza delle acque polabili.

Il Wagner di Monaco osserva che, quando impieghisi la soluzione di sapone per determinare la durezza delle acque, si possono conseguire dati di sufficiente esattezza per gli scopi pratici, quando l'acqua sia il più possibilmente scevra di sali di magnesia. Ma quanto più la magnesia aumenti, e tanto va a diminuire il valore di un tal metodo. Si ebbe di ciò la dimostrazione nei risultati avuti nel 1864 dalla Commissione ch'ebbe ad occuparsi di tali ricerche sulle acque della città di Vienna, così che quando vi esistessero quantità considerevoli di magnesia, il metodo perde a dirittura tutto il suo valore.

Ora questo ricevette una conferma nelle numerose analisi di acqua che furono eseguite nelle Scuole industriali di molte città della Baviera, dietro un premio ch'ebbe ivi a stabilirsi dal Ministero di Stato. (Phot. Arch. XII).

JACOBSEN - Sopra la conservazione della carne.

Il Slogget raccomanda a tale scopo una soluzione, riscaldata a 90°, di ittiocolla nell'acido acetico. In proposito di ciò il Jacobsen osserva, che l'acido acetico sembrerebbe inutile, una volta che non servisse senonchè a somministrare uno strato impermeabile all'aria; e che se invece esso dovesse funzionare quale mezzo di conservazione, tornerebbe inutile l'ittiocolla. Meritano invece considerazione, secolo il Jacobsen, le ricerche dietro le quali, in luogo del grasso e della paraffina proposta nel 1865 dal Redwood, sarebbe da investire la carne con colla. Egli insegna pertanto di immergere per breve tempo nell'acqua bollente la carne fresca, e priva di ossa, asciugarla poi sotto una corrente di aria, e tuffaria appresso in una soluzione calda di colla, contenente l'uno per cento di cromato acido di potassio e forte copia di glicerina. Levata di là, e rappigliatosi lo strato superficiale della colla, si dovrà portarla in una debole soluzione (al 2 per cento in circa) di allume di cromo, cui trovisi aggiunta una piccola quantità di acido carbolico. Il cromato trovasi in alcuni giorni ridotto in ossido di cromo dalla colla, e va allora a formarc uno strato compiutamente impermeabile all'acqua ed all'aria. Il trattamento coll'allume di cromo serve ad accelerare il processo. L'acido carbolico poi non solo coagula la colla, ma impedisce la formazione delle musse e il danno degl'insetti.

(Deutche Ind. Zeitung. 1871, 118)

A. PLEISCHL — Conseguenze perniciose alla salute dello stagno contenente piombo. (D. Ind. Zeit. 1871, 85)

## Fabbrica di case economiche.

Da Rodolfo Manega è raccomandato un betone che ottiensi dal mescolare 1000 parti di gesso, 10 di calce idraulica, 5 di colla animale liquida, e 500 di acqua fredda. Si versa questa massa in forme di legno aventi la grandezza delle pietre che voglionsi ottenere; si tolgono da esse dopo 20 o 25 minuti, e si lasciano disse care per 14 giorni all'aria libera. Si ottengono così delle pietre che posseggono tutte le qualità

(1) Consimili immagini, avvegnacche in modo ben differente, furono ottenute dal Herrschel sino dal 1840. Egli adoperava invece il cloruro ferrico, quale sostanza sensibile alla luce, e rendeva palese il cloruro ferroso formatosi assoggettandolo all'azione del prussiato rosso di potassa. del miglior materiale da fabbrica; sono resistenti, e battute con un martello danno un suono nitido. Il risparmio della spesa ascenderebbe al 25 per cento nei muri divisori. Cotali abitazioni si distinguerebbono per la siccità loro, e potrebbero essere dipinte o coperte di tappezzeria immediatamente dopo aver condotto a termine i muri; l'esecuzione del lavoro avrebbe anche il vantaggio di essere ultimata ben sollecitamente. Nel marzo dell'anno 1867 si diede opera in Parigi, con questo mezzo, a 40 case pei lavoranti, e 28 di esse erano già abitate al termine di giugno del medesimo anno. (D. Id. Zeit. 1871, 83)

Metodo per rendere incombustibili i tessuti.

(D. Ind. Zeitung. 1871, 118).

W. STALLING—Colla di gelatina per la fabbrica della carta.

(D. Ind. Zeitung. 1871, 75).

Sopra una particolare sofisticazione dei colori di anilina. (Vedi p. 232). (D. Ind. Zeitung. 1871, 96). Giovanni Bizio.

## Annalen der Chemie und Pharmacie

t. CLVII, fasc. di marzo 1871.

F. GRIMM — Sui prodotti della distillazione d'un miscuglio di butirato ed acetato calcico, p. 249.

Il detto miscuglio ha fornito alla distillazione secca dei gas, tra i quali l'autore nota il propilene. I prodotti liquidi ottenuti passarono alla distillazione tra 60° e 320°. Trattando la frazione 85·120° con biselfito sodico l'autore ha potuto isolare il propilmetilacetone CO  ${CH_3 \atop C_3H_7}$ , che bolle tra 99 e 101°. (Limpricht e Uslar avevano trovato 110°,

Friedel 111° pel pupto d'ebollizione del medesimo prodotto). Questo corpo è identico coll'acetone etilato di Frankland e Duppa. Si riuscì a separare innoltre l'etilmetilacetone  $CO\{CH_3 \atop C_2H_5$ , che bolle a 77-79°, l'acetone ordinario ed il butirone, del quale l'autore osserva, che non dà composto cristallino col bisolfito. In generale pajono combi-

$$\operatorname{CO} \left\{ \begin{array}{c} CH_3\\ CnH_2n+1 \end{array} \right\}$$

narsi col bisolfito solo quegli acetoni, che corrispondono alla formola generale

F. GRIMM — Acidi grassi del Fuselöl d'Ungheria ed alcuni derivati dell'acido caprinico, p. 264.

Si fece bollire con soda caustica la parte bollente sopra 140° del Fuselöi (proveniente dal vino) e se ne estraessero gli acidi, scomponendo con acido solforico i sali sodici ottenuti. Dopo depurazione questi acidi si solidificarono a 20° e passarono alla distillazione tra 225° e 280; essi erano costituiti principalmente da acido caprinico ed un poco d'acido caprilico. L'acido caprinico  $C_{10}H_{20}O_2$  fonde a 30°, bolle a 268-270, il caprinato di metile bolle a 223-224°, quello d'amile a 275-290°. Il caprinato d'amile è uno dei principali componenti del Fuselöi esaminato.

Sottoponendo il caprinato calcico a distillazione secca, si ottenne il caprinone CO  $\begin{cases} C_9H_{19} \\ C_9H_{19} \end{cases}$ , il quale è una sostanza cristallina, che fonde a 58°, bolle sopra 350, op-

pone molta resistenza all'ossidazione, ma viene attaccato dall'acido nitrico concentrato e dà allora acido caprinico assieme ad altre sostanze.

Trattato con PCI<sub>5</sub> l'acido caprinico fornisce il C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>OCI, che l'autore però non

١

potè ottenere puro; è un liquido bollente sopra 200°, più pesante dell'acqua, la quale facilmente lo scompone.

F. v. GORUP-BESANEZ E F. GRIMM - Sintesi dell'essenza di ruta, p. 275.

Sottomettendo a distillazione secca un miscuglio di caprinato e di acetato calcico si ottenne un prodotto, il quale per distillazione frazionata potè essere diviso in una parte bollente sotto 200°, in una altra, che passa da 210 a 245°, ed in un corpo solido (caprinone), che bolle sopra 300°. Trattando la frazione 210-245° con H<sub>3</sub>N e SO<sub>2</sub> si potè ottenere un composto cristallino  $C_{11}H_{22}O.NH_4SO_3+H_2O$ , dal quale era facile ricavare il metilcaprinile CO  $\begin{cases} CH_3\\ C_9H_{19} \end{cases}$ , che bolle a 224° e si solidifica a 5-6°. Questo

composto è completamente identico coll'essenza di ruta naturale.

E. v. GORUP-BESANEZ - Notizie varie, p. 282.

4). Notizie sull'acido colico  $C_{24}II_{40}O_5$ . Quest'acido trattato con PCI<sub>3</sub> sviluppa HCl e dà origine ad un acido fosforato amorfo, il quale però non si potè ottener in tale stato da offrire garanzie di purezza. La sua composizione corrisponde press'a poco alla formola  $C_{72}II_{414}P_2O_{15}$ .—L'acido colico fuso con potassa caustica produce dell'acido acetico e propionico ed innoltre una materia bruna resinosa, chimicamente indifferente, che somiglia alla dislisina.

2). Su un metodo di preparazione dell'acido glicocollico, p. 286.

3). D'una quantità straordinaria d'argilla trovata in polmoni umani, p. 287.

L'autore ha trovato nei polmoni d'una operaia, occupata in una fabbrica, neila quale si maneggia dell'ossido ferrico in polvere nientemeno di 14,5 gr. di  $Fe_2O_3$  per 1000 gr. dei polmoni,—ed in altro caso nei polmoni d'un operaio, lavorante in una fabbrica d'oltramarino, 19,91 gr. di argilla e quarzo per 1000 gr., dippiù vi si trovò della polvere di carbone.

4). Avvertimento intorno al pericolo, che presenta la nitroglicerina, p. 289.

L'autore descrive una espolsione terribile avvenuta pel rapido riscaldamento di circa 10 gocce di nitroglicerina e ne prende argomento per rammentare l'avviso dato in proposito da E. Kopp, cioè detonare la nitroglicerina, quando d'un tratto vien portata all'ebollizione, mentre a temperatura meno elevata si volatilizza tranquillamente, ed alla temperatura del rosso si accende senza esplodere.

W. HEINTZ — Sale doppio di zinco e calcio dell'acido etilenelattico come mezzo per depurare l'acido, p. 291.

L'acido etilenelattico, che si ottiene per la decomposizione dell'acido etilene-jodopropionico, dà dei sali molto solubili tanto col calcio quanto col zinco; riunendo però le soluzioni concentrate dei due sali in proporzioni press'a poco equivalenti, si ottengono piccoli cristalli d'un sale doppio molto meno solubile, il quale può servire con vantaggio alla depurazione dell'acido grezzo. Esso richiede 11,5 p. d'acqua a 15° per sciogliersi ed è poco più solubile a caldo; innoltre è insolubile nell'alcool e nell'etere.

W. HEINTZ — Prodotti di decomposizione dell'acido etilidencioro e dell'etilenjodopropionico per l'ebollizione con latte di calce, p. 295.

L'autore ha trovato, che l'acido etiliden-cloropropionico bollito con latte di calce non dà altro prodotto se non lattato\_ordinario e cloruro di calcio. L'acido etilen-jodopropionico trattato nello stesso modo produce oltre l'ioduro calcico un miscuglio di etilen-lattato di calcio e d'un doppio sale risultante dalla riunione d'etilen-lattato con acrilato calcico; dippiù si forma una assai piccola quantitá d'un acido cristallino poco solubile, la cui natura chimica non si potè determinare con certezza.

W. HEINTZ - Sull'acido lattico della carne, p. 314.

Wislicenus ha trovato prima, che facendo cristallizzare il sarcolattato di zinco dall'alcoole, se ne ricavano due sali, uno molto ed un altro poco solubile. Il primo pare contenere un acido identico con quello, preparato per mezzo dell'acido  $\beta$ -iodopropionico, cioè coll'acido etilene-lattico, il secondo corrisponde ad un acido molto simile

all'acido etilidene-lattico ordinario, ma se ne distingue per l'azione rotatoria, che esercita sulla luce polarizzata e per alcune proprietà dei suoi sali. Credendo che i sarcolattati tali quali furono descritti da Engelhardt potessero essere dei doppi sali, nei quali il metallo si trova combinato e con acido etilene- e con acido etilidenelattico, Heintz ha preparato artificialmente un tale doppio sale di zinco. Diffatto ottenne un doppio sale, che rassomiglia molto al sarcolattato di zinco di Engelhardt; tuttavia essendo il sale artificiale otticamente inattivo non può essere identico con esso. L'autore crede, che l'acido sarcolattico possa esser un composto di acido etilene- con acido etilidene-lattico, la cui sostituzione verrebbe espressa dalla formola

K. KRAUT-Azione dell'alcoole su vari sali, p. 223.

Dalle ricerche fatte dal sig. Kraut e dai suoi allievi Prinzhorn e Kind risulta, che l'alcoole scompone molti sali, specialmente a temperatura elevata. Coll'acetato di zinco l'alcoole dà acetato d'etile e idrato di zinco; l'aziona è lenta a temperatura ordinaria, rapida a 200°. In modo simile agisce pure l'alcoole sul valerato e formiato di zinco. L'autore indica l'influenza, che la temperatura, la durata del riscaldamento c la proporzione d'alcoole adoperata esercitano in questa reazione.

L'acetato di sodio non viene notevolmente attaccato dall'alcoole. Gli acetati ammonico, magnesico, mercuroso, argentico agiscono lentamente; i due ultimi sali danno a temperatura elevata oltre l'acetato d'etile anche dell'aldeide.—Il lattato d'etile scaldato con acetato di zinco a 160° produce acetato d'etile e lattato di zinco.

E. v. SOMMARUGA—Sull'acido naftilpurpurico ed i suoi derivati, p. 327. (Vedi p. 400). Facendo bollire con cianuro potassico il binitronaftole o il suo sale ammoniacale si ottiene una soluzione di naftilpurpurato potassico ed un precipitato, detto indofane, di color violaceo con riflesso verde metallico, alquanto simile all'indaco. Si può evitare la formazione dell'indofane ed ottenere maggior copia di naftilpurpurato, compiendo l'anziddetta reazione in soluzione alcoolica in cambio dell'acquosa. Il naftilpurpurato potassico serve a preparare gli altri sali del medesimo acido. I sali potassico ed ammonico sono bruni con riflessi metallici verdastri, sono solubili nell'acqua ma non si ottengono in bei cristalli; quelli di bario, stronzio, calcio ec. costituiscono precipitati amorfi di color bruno. I sali corrispondono alla formola generale  $C_{14}H_6NN_8O_4$ . L'acido si scompone, quando si tenta d'isolarlo. L'equazione seguente rende conto della reazione, che gli dà origine :

$$C_{10}H_6(NO_2)_2O + 2HCN + H_2O = C_{11}H_7N_3O_4 + CO_2 + H_3N.$$

L'autore fa osservare, che nella formazione dei vari purpurati prendono sempre parte tante molecole HCN, quanti sono i gruppi  $NO_3$  nel composto nitrato, e dimostra, che anche la formazione dell'acido metapurpurico, prima ottenuto dal binitrofenole da Pfaundier e Oppenheim, non fa eccezione a questa regola, anzi avviene secondo l'equazione :

$$C_6H_4(NO_2)_2O + 2HCN + H_2O = C_7H_5N_3O_4 + CO_2 + H_3N$$

dovendo ritenersi  $C_7H_5N_3O_4$  come la vera formola dell'acido metapurpurico e non  $C_8H_8N_4O_4$ , come si credeva prima.

Trattati con acido nitrico i naftilpurpurati danno nitro e binitro-naftole insieme ad

acido ossalico; fusi con potassa caustica producono acido emimellitico, ftalico e benzoico.

L'indofane,  $C_{22}H_{10}N_4O_4$ , è insolubile nei solventi ordinarì, ma si scioglie nell'acido solforico o nell'acido acetico glaciale con color rosso purpurino, non è cristallizzabile e non si lascia sublimare; colla potassa e colla soda dà dei composti

$$C_{22}H_{9}KN_{4}O_{4} + H_{2}O \in C_{22}H_{9}NaN_{4}O_{4} + H_{2}O$$

che presentano l'aspetto dell'indaco.

F. C. G. MUELLER — Apparecchio per mostrare la condensazione dell'ammoniaca - nei corsi, p. 348 (con figura).

U. SCHIFF-Sintesi della coniina, p. 352. (V. Gaz. chim. ital. p. 46).

A. KNOP.—L'acido titanico cristallizzato dal sale di fosforo non è anatase, p. 363. L'acido titanico cristallizza bene dalla borace fusa. I cristalli, che si ottengono da una soluzione dell'acido titanico nel sale di fosforo non sono anatase come credeva G. Rose, ma sono invece un fosfato di titanio,  $3 \operatorname{TiO}_2 + \operatorname{P}_{2}O_5$ .

A. A. DE AGUTAR E AL. BAYER—Nuovo solvente dell'indigolina, p. 366. (Tolto dal portoghese Jornal de sciencias mathematicas, physicas e naturaes).

Per l'estrazione dell'indigotina dall'indaco gli autori si servono dell'anilina bollente, che la scioglie facilmente e la lascia depositare al raffreddamento sotto forma di bei cristalli.

H. GAL — Sui derivati bromurati della anidride acetica, p. 369. (Tolto dai Compt. rend. LXXI, 272).

Si sa che per l'azione diretta del bromo sulla anidride acetica non si ottengono prodotti di sostituzione, ma in luogo di cssi  $C_2 II_3 OBr e C_2 H_3 BrO_2$ . L'autore ha quindi cercato di giugnere allo scopo per via indiretta, facendo agire  $C_2 H_3 BrO.Br$  sull'acetato sodico; ma invece di ottenere l'anidride monobromacetica, che voleva preparare.

ha ottenuto la bibromacetica  $\frac{C_2H_2BrO}{C_2H_2BrO}$  O, liquido, che bolle a 245° e che trattato con acqua genera acido monobromacetico.

A. LIEBEN.

# Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.

Anno IV, 1871, fascicolo 6º.

93. M. BALLO-Contribuzioni allo studio dell'idrato di solfuro di carbonio, p. 294.

L'autore rispondendo alle osservazioui di Wartha (V. p. 187) sostiene che l'acqua nel solfuro di carbonio solido si trova nello stesso stato che negl'idrati analoghi di anidride solforosa, di acido ipocloroso, di cloro e di bromo. In quanto poi all'analogia accennata da Wartha fra il solfuro di carbonio solido, e l'anidride carbonica, crede che la natura dell'anidride carbonica solida non sia tanto ben definita, da potere servire per dedurne la costituzione di un altro corpo.

94. TH. ZINCKE-Sopra una nuova serie d'idrocarburi aromatici, p. 298.

Nel 4869 l'autore facendo agire il rame sopra un miscuglio di bromuro di fenile e di acido monocloroacetico ottenne l'acido  $\alpha$ toluico (Berichte ecc. di Berlino, II, 737); ma non potè ottenere per una reazione simile, sostituendo al bromuro di fenile il cloruro di benzile, un acido C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH isomero dell'idrocinnamico; in quest'ultima reazione ottenne un idrocarburo resinoso, ed osservò che la formazione di questa resina diminuiva diluendo il cloruro di benzile con gl'idrocarburi del catrame (punto di ebollizione 130-140) e si formava invece una sostanza oleosa di odore aromatico, la quale è un miscuglio di due idrocarburi almeno.

## 282

Ritornando su queste esperienze l'attore si accorse che la natura dell'idrocarburo impiegato a diluire il cloruro di benzile non è cosa indifferente, poichè il cloruro di benzile agisce sulla benzina, sul toluene, sull'etilbenzina, sul xilene e sul cimene, quando si scaldano insieme queste sostanze in tubi chiusi a 140-160° con rame; se invece del rame si usa della limatura di zinco o del ferro ridotto, la reazione comincia già sotto 100°.

In questa prima memoria l'autore descrive i prodotti ottenuti colla benzina e col toluene.

Dal cloruro di benzile e la benzina, pel trattamento collo zinco, si ottiene un idrocarburo  $C_{13}H_{12}$ , che bolle a 261-262°, e si solidifica pel raffreddamento in una massa costituita di aghi prismatici fusibili a 24-25°; ha odore di arancio, e si scioglie nell'alcool, l'etere e il cloroformio. Il bromo vi agisce per sostituzione; con l'acido nitrico concentrato da un prodotto cristallizzato; si ossida difficilmente, ma per una lunga ebollizione col bicromato potassico e l'acido solforico fornisce, insieme a dell'acido benzolco, un'altra sostanza cristallizzata in prismi monoclini, che ha la composizione del benzolenone, ma si fonde 26-26°,5.

Dal toluene e cloruro di benzile si ottiene un'idrocarburo  $C_{14H14}$  di odore di frutta che bolle a 277° e che non si solidifica sotto zero: il suo peso specifico a 17°,5 è di 0,993; col bromo dà prodotti di sostituzione; con l'acido nitrico forma un nitroderivato liquido; con un miscuglio di acido nitrico e solforico si hanno derivati nitrati solidi, ma difficilmente cristallizzabili. Ossidato fornisce un acido  $C_{14H1003}$ , il quale sommandosi all' idrogeno ne dà un altro  $C_{14H1203}$  della composizione del benzilico, ma differente da esso.

L'autore crede che il primo di questi idrocarburi debba rappresentarsi colla formola  $C_6H_5-CH_2-C_6H_5$  e il secondo con quella  $C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_3$ .

95. TH. PETERSEN-Sulla costituzione dell'alizarina e della naftazarina, p. 301 (1).

96. J. THOMSEN-Sul calore di neutralizzazione delle basi inorganiche ed organiche solubili nell'acqua, p. 308.

L'autore in una serie di importanti ricerche colle quali si trovava occupato già da molti anni aveva determinato il calore di neutralizzazione di più di 30 acidi con la soda. Si è occupato ora di determinare il calore di neutralizzazione delle diverse basi con l'acido solforico, e pubblica nei *Berichte* i risultati principali di queste ricerche.

Per gl'idrati alcalini esaminò quelli di litio, sodio, potassio e tallio; la soluzione di acido solforico impiegata conteneva per ogni molecola di  $H_2SO_4$ , 400 mol. di acqua, e quella delle basi per ogni doppia molecola di essa 400 mol. di acqua, in modo che dopo la neutralizzazione ciascuna molecola di sale rimaneva disciolta in 800 di acqua. I risultati ottenuti mostrarono che tutti questi idrati sciolti nell'acqua sviluppano la stessa quantità di calore per la neutralizzazione con l'acido solforico: la media è di 31430 calorie, e l'errore massimo, che ebbe luogo pel litio, salì solamente al 3per mille.

Per gli idrati delle terre alcaline (Ba, St, Ca, Mg) operando con soluzioni molto diluite a causa delle poco solubilità di quelli di calcio e di stronzio, e per la magnesia ricorrendo al metodo indiretto di precipitare il suo solfato con barite o potassa, ottenne pure dei numeri molto concordanti; in media 31140 calorie, con un errore massimo per il bario del 5 p. mille. E siccome questa cifra si accorda pure con quella fornita dagli idrati alcalini, si deduce che la molecola dell'acido solforico per la completa neutralizzazione cogli alcali o le terre alcaline, incluso l'idrato di magnesia, dà l'eguale quantità di calore, che in media è 31134 calorie.

(1) Di questa memoria daremo un estratto nel numero successivo.

Per le altre basi inorganiche la quantità di calore che si sviluppa e minore; per l'ossido di piombo si ebbe 18750, e per quello di argento 14040.

L'ammoniaca in soluzione acquosa in molte reazioni chimiche è simile alla potassa; per spiegare questa simiglianza si costituì la teoria dell'ammonio: ora, se l'ammoniaca acquosa, fosse una soluzione d'idrato ammonico, questa soluzione dovrebbe comportarsi in modo analogo alla soluzione degl'idrati alcalini: però ciò non ha luoge, poichè:  $4.^{\circ}$  L'acido solforico sviluppa con l'ammoniaca 28450 calorie;  $2.^{\circ}$  Il calore molecolare (cioè prodotto del calorico specifico per peso molecolare dell'ammoniaca è maggiore della quantità di calore corrispondente al peso dell'acqua della soluzione, mentre per le soluzioni di potassa e soda è minore. (Vedi Berichte ecc. di Berlin, III, 716);  $3.^{\circ}$  Il volume molecolare della soluzione acquosa dell'idrato ammonico ipotetico è considerevolmente maggiore di quello delle soluzioni di potassa e soda;  $4.^{\circ}$  Per la neutralizzazione (con HCl,H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,AzHO<sub>3</sub>) ha luogo una contrazione della soluzione acquosa per l'ammoniaca, ed una dilatazione per la potassa e la soda. I quali fenomeni tutti mostrano che la costituzione della soluzione di ammoniaca è diversa da quella degli idrati alcalini.

L'autore inoltre ha determinato il calore di neutralizzazione di alcune basi organiche solubili.

Per l'idrato di tetrametilammonio ebbe 31010 calorie, ciò lo stesso numero esatto, all'uno per mille, che si ottiene con l'idrato sodico e potassico.

L'etilammina diede 28350 calorie, mentre l'ammoniaca aveva fornito 28150: vi è solo una differenza del 7 per mille.

L'ossido di trietilantimonio Ae<sub>3</sub> SbO, il quale è una base biacida che forma due serie di sali di cul il solfato normale è  $Ae_3SbO.SO_3$ , dà uno sviluppo di calore piccolissimo, che è appena il 10 per cento del calore di neutralizzazione delle altre basi, e che corrisponde approssimativamente a quello che si osserva mischiando le soluzioni di due sali, che possono produrre un sale doppio. Con l'acido iodidrico il calore sviluppato fu ancor meno.

97. MOHR-Sulle azioni calorifiche dell'acqua nelle soluzioni.

L'autore sviluppa con maggiori dettagli sperimentali l'idea già da lui espressa in un articolo precedente, che quando una combinazione di qualsiasi genere si fa con produzione o con perdita di calore, essa deve acquistar proprietà diverse dai corpi componenti. Quando si perde calore, il nuovo prodotto deve aver un punto più elevato di fusione, di ebollizione, di volatilità che la media dei componenti; quando invece il prodotto acquista calore, esso diviene più fusibile, più volatile della media.

Applicando questa idea per l'acqua nelle soluzioni, l'autore l'esprime così: Quando l'acqua produce un aumento di temperatura della soluzione, il punto d'ebollizione aumenta; quando sciogliendo un corpo si produce freddo, il punto di solidificazione si abbassa.

L'autore cita in appoggio le esperienze di Küdorff, dalle quali risulta, che i sali cristallizzati senz'acqua abbassano il punto di congelamento dell'acqua di quantità proporzionali alla quantità del sale disciolto, fintanto che non si formi nella soluzione un sale idrato; e che i sali, che contengono acqua di cristallizzazione, la mantengono per proprio conto anche nelle soluzioni, purchè la temperatura non venga sensibilmente modificata.

Marignac ha trovato che nei miscugli di acido solforico e di azotato sodico avviene un mutamento di azione colorifica a seconda del loro grado di concentrazione, in questo senso che a forte concentrazione si sviluppa calore, in debole freddo. Nel primo caso cresce il punto di ebollizione, nel secondo s'abbassa il punto di congelamento. Mohr trova in ciò una spiegazione naturale col suo principio, spiegazlone ch'egli cerca di convalidare con alcuni calcoli numerici, calcolando lo sviluppo e l'assorbimento di calore che ne risulta. Questi calcoli però non hanno molto valore, perchè non si tiene conto del mutamenti nel calore specifico in seguito alla concentrazione maggiore o minore della soluzione (1).

98. M. ASCHER B VICTOR MEYER-Studj sull'acido benzolsoforico, p. 323.

Nell'ipotesi di Kekulé sulla costituzione della benzina è ammesso che i sei atomi d'idrogeno di questa sostanza abbiano funzioni chimiche identiche, in modo che non è possibile che l'esistenza di un solo prodotto monosostituito della benzina, e di un solo prodotto pentasostituito.

Alcune esperienze però, sebbene poco numerose, hanno alle volte fatto sospettare l'esistenza di diversi prodotti monosostituiti della benzina fra di loro isomeri, diverse monoclobenzine per esempio, ed in questi ultimi tempi lungfleisch e Otto hanno insistito sulla esistenza di due benzine pentaclorurate diverse. Purtuttavia uno studio accurato ha sempre confermato nel modo più evidente l'ipotesi di Kekulé, mostrando che tali isomerie non hanno luogo. Un caso di questi è quello che ci si presenta in questa memoria.

Schmitt dall'acido solfoanilico  $C_6H_4$   $\begin{cases} AzH_9\\SO_3H \end{cases}$  aveva preparato un composto diazo-

tato  $C_6H_4$   $\begin{cases} SO_3 \\ Az = Az \end{cases}$ , il quale bollito con alcool assoluto gli fornì un acido solfoben-

zinico  $C_6H_5SO_3H$  ch'egli credette diverso dall'acido solfobenzinico ordinario, ottenuto sciogliendo la benzina nell'acido solforico. Gli autori ripreparano l'acido benzolsolforico di Schmitt, lo trasformarono in sale potassico  $C_6H_5SO_3K$ ; da questo per l'azione del percloruro di fosforo ottennero il cloruro  $C_6H_5SO_2CI$ , il quale trattato con l'am-

monica e l'anilina fornì l'amide  $C_6H_5SO_2AzH_2$  e l'anilide  $C_6H_5SO_2Az\{\frac{H}{C_6H_5}corrispon-$ 

denti: i quali composti tutti furono trovati identici con quelli ottenuti dall'acido benzolsolforico ordinario.

99. K. VIBRORDT-Sull'uso dell'apparecchio spettrale per la determinazione quantitativa delle sostanze coloranti, p. 327.

100. F. REIM-Sull'ematoxilina, p. 329.

L'ematoxilina  $C_{16}H_{14}O_6$  è attaccata dal cloruro di acetile con sviluppo di HCl, e formazione di una massa sciropposa colorata in giallo debole, la quale trattata con acqua diventa lattiginosa e si separano flocchi bianchi caseosi, i quali lavati rapidamente sopra un filtro, e sciolti a caldo nell'alcool o nell'acido acetico danno pel raffreddamento una poltiglia di cristalli sottili splendenti, che esposti all'aria allo stato umido si colorano rapidamente: questi cristalli compressi fra carta sugante, e seccati a 100°, corrispondono alla formola  $C_{16}H_8(C_2H_3O)_6O_6$ ; questa reazione indica che tutti i sei atomi di ossigeno dell'ematoxilina vi sono contenuti allo stato di ossidrile.

Se ad una soluzione eterea di ematoxilina (1 a 50) si aggiungono alcune goccie di AzHO<sub>3</sub> concentrato, essa si colora in giallo, poi in rosso bruno ed in seguito si formano piccoli cristalli rossobruni, a forma di ciuffetti, i quali si raccolgono sopra un filtro e si lavano con etere sino a che questo non passi più colorato. Questo composto è poco solubile nell'acqua fredda; nella calda si scioglie bene con coloramento

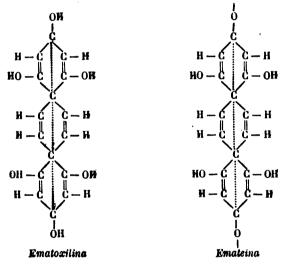
(1) L'autore rimprovera acremente alla chimica moderna di aver distrutta l'autonomia dell'acqua negli acidi e negli ossidi, annettendo quella a questi, ed insiste affinchè quest'autonomia le venga resa. Come sempre, quando si difende una cattiva causa, s' impiegano mezzi cattivi, egli termina con una tirata contro la Francia, qu asicchè questa fosse la causa principale di quel male che chiamasi teoria chimica moderna. Deploriamo, che l'autore abbia preferito di imitar in ciò l'esempio di Kolbe, che suscitò l'indignazione della Europa civile, anzichè attenersi al nobile esempio dato ultimamente da Liebig in un discorso in ogni riguardo commenderole. E lo deploriamo, perchè il chau vinisme è una brutta cosa al di quà e al di là del Reno. BL.

37

rossobruno, e pel raffreddamenio si rapprende in una massa gelatinosa che alla superficie presenta una pellicola verde cangiante; tale sostanza seccata sotto la macchina pneumatica si presenta di un magnifico verde lucente come la cantaride. Questi cristalli contengono acqua; seccati all'arla corrispondono alla formola  $C_{16}H_{12}O_6+3H_2O_7$ a 400° a quella  $C_{16}H_{12}O_6+H_2O$  e a 430° infine hanno la composizione  $C_{16}H_{12}O_6+3H_2O_6$ . Questa sostanza non è altro che la *emateina* già descritta da Erdmann, ed ottenuta per l'azione dell'ammoniaca sull'ematoxilin3; essa si trasforma facilmente nuovamente in ematoxilina trattando la sua soluzione acquosa con Zn e  $H_2SO_4$  o meglio facendo bollire con l'acido solforoso acquoso sino a scoloramento.

Fondendo l'ematoxilina con potassa (i a 4), saturando con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluito ed agitando con etere, per lo svaporamento di questo solvente si ottiene un residuo sciropposo molto colorato, il quale purificato per distillazione fornisce dell'acido pirogallico.

Le tre reazioni cennate mostrano perciò : 1<sup>e</sup> che l'ematoxilina non ha la costituzione delle sostanze zuccherine con la floroglucína; 2<sup>o</sup> che è un prodotto aromatico; 3<sup>e</sup> che nei processi di debole ossidazione si comporta in modo simile all'idrochinone, formando emateina, la quale coll'ematoxilina sta nel medesimo rapporto del chinone all'idrochinone. L'autore, senza sconoscere che questi fatti non sono sufficienti a determinare la formola di struttura di questi composti, dà come probabili le seguenti formole:



Nelle guali però i posti attribuiti ai sei ossidrili sono del tutto arbitrarj (4). L'autore infine osserva che un corpo simile alla ematoxilina sembra la brasilina  $C_{22}$  H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>, che differisco da essa per C<sub>6</sub> H<sub>6</sub>O<sub>7</sub> e da cui può derivarsi la brasileina

(1) Queste formole che l'autore stesso riconosce del tutto ipotetiche, non pare soddisfino abbastanza alla condizione di riassumere bene le trasformazioni importanti ch'egli scoperse per l'ematoxilina. Invero partendo dal fatto che l'ematoxilina fornisce dell'acido pirogallico, e facendo la supposizione più semplice che ciascuna molecola di ematoxilina ne dia due di acido pirogallico si deduce: 1° che l'ematoxilina contiene due nuclei di benzina; 2° che ciascuno di questi nuclei contiene tre ossidrili in tre atomi di carbonio contigui, e perciò la più ipotetica delle formole che attualmente dar si possa per l'ematoxilina debbe soddisfare a queste due condizioni, alle



sostanza analoga all'emateina; e che secondo Bolley dà con AzHO<sub>3</sub> acido picrico o meglio acido stifninico secondo l'autore; potrebbe perciò considerarsi come ematoxilidina in cui siano introdotti i gruppi C<sub>6</sub> H<sub>5</sub> e OH.

101. V. WARTHA - Solventi dell'azzurro d'indaco, p. 334.

A. A. de Aguiar e Alex. Bayer hanno descritto un metodo per ottenere l'indaco puro dalla sua soluzione nell'anilina, ed osservarono che sin ora con altri liquidi non sono pervenuti ad alcun resultato (V. Gazzetta chimica p. 282). L'autore ha trovato alcune sostanze dalle quali può ottenersi facilmente l'azzurro d'indaco cristallizzato. La terebentina veneziana a caldo scioglie l'indagotina collo stesso colore azzurro dell'acido solforico e dell'anilina; pel raffreddamento si ha in cristalli magnifici, lucenti, di color rosso di rame, interamenti simili all'azzurro d'anilina cristallizzato. Nella paraffina bollente l'indaco si scioglie col colore rosso magnifico del suo vapore; la soluzione diluita d'indagotina nella paraffina si confonde colla soluzione alcoolica della fucsina. Anche il petrolio scioglie l'indaco con colore rosso carminio; il bianco di balena scioglie l'indagotina con colore violetto carminio, l'acido stearico con colore azzurro.

L'indagotina cristallizza dalla paraffina in lunghi prismi, ed alle volte in gruppi, che esaminati al microscopio mostrano precisamente la forma dell'indaco sublimato.

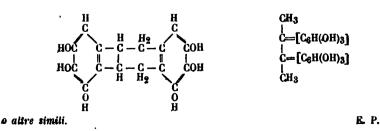
Infine già da molto tempo Stokwis aveva trowato che il cloroformio bollente è un solvente della indigotina.

102. LIMPRICHT E SCHWANERT - Sulla benzoina, p. 335.

Limpricht e Jena (Annalen der Chemie und Pharmacie, 155, 69) avevaao mostrato, che contrariamente a ciò che si ammette generalmente, la benzoina trattata con la potassa alcoolica non dà acido benzilico, la piccola quantità di acido benzilico che si forma devendo attribuirsi alla presenza di un poco di benzile contenuto nella benzoina; però bisogna aggiungere che in determinate condizioni la potassa alcoolica può produrre benzile colla benzoina, e quindi la quantità dell'acido benzilico che si produce può aumentare. Facendo agire la potassa alcoolica sulla benzoina in vasi aperti si osserva in principio il coloramento violetto oscuro, tanto caratteristico per la soluzione del benzile nella potassa alcoolica, e aggiungendo dopo alcune ore dell'acqua si precipitano diverse sostanze fra le quali l'alcool toluilenico ed il benzile; per spiegare la formazione del benzile bisogna mettere in considerazione l'ossigeno dell'aria; del resto operando in vasi chiusi la quantità di benzile e d'acido benzilico che si produce è così piccola che può attribuirsi al volume d'aria del tubo.

La soluzione separata dopo la precipitazione con acqua, neutralizzata con HCl fornisce acido benzoico, acido benzilico (3 a 4 gr. da 200 gr. di benzoina) e piccole quantità del così detto alcool tolanico, il quale secondo le ricerche degli autori non ha la formola  $C_{14}H_{12}O_2$ , ma bensì quella  $C_{30}H_{26}O_4$ ; gli danno il nome di *etildibenzoina*.

quali la formola dell'autore non soddisfa, sia per il collocamento degli ossidrili, sia per il concatenamento degli atomi di carbonio. Una formola ipotetica per l'emaloxilina sarebbe a cagion di esempio una delle seguenti:



L'etildibenzoina operando in vasi chiusi non si produce, però in tal caso si produce l'acido etilbenzilico  $C_{14}H_{14}(C_{2}H_{5})O_{3}$  incristallizzabile. (Annalen Chem. Pharm. 155, 100).

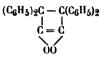
Gli autori partendo dalla formola | per la benzoina, attribuiscono all'etil-COH

dibenzoina queila:



Che in essa vi sia ancora un ossidrile vien mostrato da ciò che per l'azione del cloruro di acetile dà un derivato acetico, fusibile a 145°.

Son quindi sin ora conosciuti tre composti che si producono per l'azione della potasssa alcoolica sulla benzoina; alle quali bisogna aggiungere l'ossilepidina  $C_{28}H_{20}O_2$ , che si forma secondo Zinin scaldando la benzoina con HCl in tubi chiusi, o con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluito secondo gli autori. Essi ne rappresentano così la costituzione:



103. I. Y. BUCHANAN - Un apparecchio di lezione, p. 338.

È una specie di areometro col quale nelle lezioni possono farsi le pesate occorrenti con sufficiente esattezza e possono determinarsi i pesi specifici dei corpi sia più pesanti sia più leggieri dell'acqua.

104. I. Y. BUCHANAN — Sulla formazione e la scomposizione di alcuni acidi clorurati, p. 340.

Scaldando con acqua acido monocloroacetico o uno degli acidi monocloropropionici isomeri, essi si scompongono gradatamente e tanto più presto quanto maggiore è la quantità d'acqua e quanto più alta è la temperatura. Ed inversamente trattando l'acido glicolico, o uno degli acidi lattici isomeri con acido cloridrico, ha luogo una doppia scomposizione graduale nella quale si separa acqua e si forma l'acido clorurato corrispondente.

L'autore si è proposto di studiare la relazione di queste trasformazioni colla durata della reazione, la massa relativa delle sostanze reagenti e la temperatura; in questa prima memoria da risultati dell'azione di un grand'eccesso di acqua sull'acido monocloroacetico a 100°. La soluzione di acido monocloroacetico che servi alle sue esperenze conteneva in 10 c. c. gr. 0,324 di acido, ed aveva un peso specifico di 1,0124; la sua composizione può rappresentarsi con C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>ClO<sub>2</sub>+164H<sub>2</sub>O. In ciascuna esperienza furono introdotti 10 c. c. di questa soluzione in un tubo chiuso, che fu posto in acqua bollente. Per misura della scomposizione servì l'acidità del liquido, la quale venne determinata con una soluzione di barite o di soda, la cui basicità era stata determinata con una soluzione normale di acido solforico.

Dai risultati dell'autore, trascritti in una tabella, e rappresentati graticamente con una curva si deduce che la scomposizione procede in modo graduale e regolarissimo col crescere della durata della reazione; dopo 2 ore si era scomposto il 6 p. cento dell'acido monocloroacetico impiegato, dopo 430 ore che è il limite massimo delle sue esperienze se ne era scomposto il 97,5 p. 0/6.

105. C. SCHULTZ-SELLACK — Mutamenti chimici e meccanici dei sali aloidi dell' argento colla luce, p. 343.

Digitized by Google

106. F. HOPPE-SEYLER — Sulla formazione dell'acido lattico dallo zucchero senza fermentazione, p. 346.

Scaldando al bagno maria una libra di glucoso in una storta spaziosa con 1/2 litro d'una soluzione di soda del peso specifico di 1,34 mischiata con egual volume di acqua, avviene verso 96° una reazione violenta; la temperatura sale a 116°, il liquido entra in ebollizione senza che si sviluppi gaz; se dopo il raffreddamento si neutralizza con la quantità necessaria di acido solforico diluito, si concentra per svaporamento e si agita con etere, questo trasporta acido lattico, pirocatechina ed altri prodotti; agitando con acqua e carbonato baritico l'acido lattico vien tolto dall'etere. La sua presenza fu constatata coll'analisi, la solubilità e la determinazione dell'acqua di cristallizzazione del sale di zinco, la solubilità del sale calcico ec. L'acido lattico che così si ottiene monta dal 10 al 20 per 0/0 dello zucchero impiegato; non ha potere rotatorio.

407. A. LEDENBURG — Osservazioni alla memoria di Grimm · Sopra i prodotti di distillazione di un miscuglio di butirato e acetato calcico, • p. 347.

108. D. MENDELEJEFF - Sulla quistione sopra il sistema degli elementi, p. 348.

Le osservazioni di Gerstl, Blomstrand, Lothar Meyer e Baumhauer riguardo un sistema naturale degli elementi, derivano da ciò che essi hanno avuto una conoscenza incompleta delle memorie di Mendelejeff pubblicate estesamente in lingua russa.

109. E. DRECHSEL E FINKELSTEIN — Sopra i composti del fosforo, p. 352.

Per l'azione dell'idrogeno fosfofato sopra una soluzione eterea di zinco etile raffreddata con sale e neve gli autori hanno ottenuto un composto ZnHPh allo stato di un precipitato polveroso bianco, che si altera all'aria e si scompone con l'acqua in idrogeno fosforato e idrato zincico. Questo composto (fosfido di zinco) ha la facoltà di reagire facilmente coi cloruri e gli joduri; con il cloruro di acetile la reazione è violenta, ma il prodotto non è ben definito; scaldato con joduro di etile ed un eccesso di etere a  $150^{\circ}$  fornisce una combinazione cristallizzata di joduro di zinco e joduro di trielilfosfammonio, della formola  $2[(C_2H_{\frac{5}{2}})_3]$  PhI]+Znl<sub>2</sub>, la cui soluzione acquosa

trattata con la potassa mette in libertà la fosfobase.

Facendo passare un miscuglio d'idrogeno fosforato e di vapor di joduro di metile sulla spugna di platino non vi ha reazione nè alla temperatura ordinaria nè a 100°; però la reazione ha luogo abbandonando per lungo tempo all'ordinaria temperatura o scaldando a 100°, del joduro di metile o di etile saturo di gas idrogeno fosforato; si formano dei cristalli di joduro di fosfonio monometilato o monoetilato.

110. R. GERSTL - Corrispondenza di Londra del 13 aprile, p. 356.

Questa corrispondenza contiene le seguenti memorie:

Armstrong; Sulla formazione dei solfoacidi-W. M. Williams: Sul ferro e sull'acciajo abbruciato – Prof. How: Sull'acqua delle miniere di carbon fossile di Westville nella Scozia-Dr. Stenhouse: Sulla nitroorcina, di alcune delle quali è già stato dato il sunto nel fascicolo precedente (Vedi p. 209) e delle altre sarà dato qui appresso nel sommario dei giornali inglesi.

Questa corrispondenza contiene inoltre una memoria letta da Schunk alla società filosofica di Monchester sopra una nuova materia colorante che si trova mischiata alla alizarina artificiale, e che l'autore chiama acido antraflavinico. Trattando con una soluzione di soda l'alizarina artificiale dei commercio si scioglie per la maggior parte, e resta una piccola porzione di una polvere gialla che dà antrachinone pel riscaldamento. La soluzione sodica trattata con un eccesso di un acido dà un precipitato voluminoso, che si cristallizza dall'alcool per averne alizarina pura; l'aqua madre, trattata con acetato di piombo per separare l'alizarina che ancora contiene, lascia per lo svaporamento un residuo bruno che è per la maggior parte il nuovo acido, che si purifica trasformandolo in sale baritico e precipitando questo con HCl. Esso cristallizza dall'alcool in aghi setacei sottili di color giallo; è insolublle nella benzina e nel solfuro di carbonio; è bibasico e corrisponde alla formola  $C_{45}H_{40}O_{45}$ ; l'autore lo considera come alizarina in cui sia sostituito CH<sub>3</sub> ad H, ossia come un biossichinone del metilantracene. Allo scopo di ottenere questo nuovo idrocarburo distillò l'acido antraflavinico sullo zinco, ed ottenne però un sublimato cristallino ene gli presentò i caratteri dell'antracene, e che non potè esaminare at-

tentamente essendo in troppo piccola quantità. 111. Brevetti per la Gran Brettagna e l'Irlanda, p. 360.

E. PATERNÓ.

#### The Journal of the Chemical Society

## fascicolo di marzo 1871

VI-DAVID HOWARD-Sopra un'alcaloide sinora non descritto dalla corteccia di Cinchona, p. 61, (Vedi Gaz, chim, p. 128).

VII-CARLES EKIN — Sull'origine dei nitrati nelle acque potabili, p. 64. (Vedi Gazzetta chim. p. 128).

VIII – E. FRANKLAND – Sullo sviluppo di funghi nelle acque potabili, p. 66. (Vedi Gaz. chim. p. 128).

Dopo lettasi questa memoria nella seduta del **2** febbrajo della società chimica fuvvi una discussione, tra Frankland, Heisch, Russel, Bell, Voelcker ed altri.

Heirsch afferma che la vegetazione fungoide che si sviluppa nelle acque a cui si è aggiunto materie di latrine, e zucchero non è identica a quella che si sviluppa nelle acque contenenti fosfati coll'aggiunta di solo zucchero—ll fungo i cui germi esistono nelle materie delle latrine è piccolissimo perfettamente sferico e trasparentissimo, cresce e muore rapidamente; durante la sua vita l'acqua sente l'odore di acido butirico; il fungo invece che si sviluppa nell'acqua zuccherata contenente fosfati senza aggiunta di materie di latrine non sviluppa odore di acido butirico, e le sue cellule sono più grandi e meno trasparenti dell'altro.

Heirsch inoltre afferma, in opposizione a ciò che fu detto da Frankland, che la filtrazione a traverso il carbone animale delle acque contaminate da materie di latrine non vi fa più sviluppare la speciale vegetazione fungoide—Warington spiega la differenza trai risultati delle osservazioni di Frankland e di Heirsch col fatto che l'acqua passando a traverso un filtro nuovo di carbone animale prende fosfati, ma dopo qualche tempo che il filtro è stato usato ciò più non avviene.

IX — SOHN HUNTRR — Sugli effetti della pressione sull'assorbimento dei gas dal carbone, p. 76. (Vedi Gaz. chim. p. 129).

X – R. WARINGTON – Sulla solubilità del fosfato delle ceneri di ossa nell'acqua contenente acido carbonico, p. 80.

Trattando ceneri di ossa commerciali, e ceneri di ossa preparate nel laboratorio successivamente colla stessa quantità di acqua sotura di acido carbonico non si scioglie sempre la stessa quantità di acido fosforico allo stato di fosfati, il che è dovuto all'essere la cenere delle ossa non unico sale ma un miscuglio complesso.

# Sedute della Società chimica di Londra,

#### (dal Nature)

30 Marzo — Il prof. Williamson cessando dall'ufficio di presidente rivolge alia società alcune<sup>a</sup> parole colle quali si congratula del suo crescente sviluppo e dà conto

290

delle disposizioni prese per pubblicare un rendiconto mensile dei progressi della chimica simile a quello fatto dalla società chimica francese. Si ebbe l'anno scorso l'idea di porsi di accordo le due società francese ed inglese per ajutarsi scambievolmente nella compilazione di tale rendiconto; ma questo disegno non potendo attuarsi per le circostanze in cui trovasi la Francia, la società inglese farà per ore da sè. I componenti di essa hanno promesso una contribuzione per sostenere le spese della compilazione e della stampa di tali rendiconti, e l'associazione Britannica ha per lo stesso scopo dato 400 lire sterline.

6 Aprile — Il nuovo presidente prof. F rakland rivolge alla società alcune parole di ringraziamento. Si leggono le seguenti memorie: Sul ferro e sull'acciajo bruciati, di W. M. Williams — Chiamasi dagli operai bruciato quel ferro il quale per essere stato ripetutamente o eccessivamente sottomesso all'azione del calore dopo essere stato affinato nei forni a pudler, ha perduto la struttura fibrosa del buon ferro ed è diventato fragile ed a frattura cristallina. L'autore vi ha trovato dell'ossido di ferro diffuso in tutta la massa e ne spiega la formazione per la permeabilità del ferro all'ossigeno dell'aria. L'acciajo scaldato al calore giallo o bianco ed allora raffreddato rapidamente diviene anch'esso fragile a frattura cristallina, ed inoltre inadatto a subire la tempera, nella sua massa si osservano alcuni aggregati granulosi a faccette concoidoli ai quali dai pratici è stato dato Il nome di occhi di rospo. Come era da aspettarsi questo acciajo così guastato non contiene ossido-di ferro.

La permeabilità dell'acciajo arroventato all'ossigeno e all'ossido di carbonio lo rende capace di subire il processo dell'interna ossidazione del carbonio. Le faccette cristalline interne, i così detti occhi di rospo, sono spiegati dal signor Williams supponendo un pezzo di acciajo ad una temperatura la più favorevole per la rapida endosmosi dell'ossigeno e esosmosi dell'ossido di carbonio, essere subitamente raffreddato ed arrestata la possibile occlusione dell'ossido di carbonio.

Il risultato sarebbe un certo molecolare disgregamento e certa porosità dell'acciajo presentante queste macchie concoidali. Questa veduta è appogiata dal fatto che l'acciajo bruciato" può essere ripristinato scaldandolo e martellandolo o laminandolo al calore necessario.—Sulla formazione dei solfacidi del Dr. Armstrong. Occupandosi l'autore della investigazione della costituzione dell'acido solforico rivolse la sua attenzione al composto  $SO_2 {CH \atop CH}$  scoperto da Williamson alcuni anni fa. Quando que-

sta sostanza agisce sulla benzina, il principale prodotto è solfobenzide; il cloruro solfobenzoico e l'acido solfobenzoico si producono in piccola quantità. Ciò condusse l'autore a cominciare una serie di esperienze al fine di determinare le condizioni in cui producesi l'una o l'altra reazione, e di giungere ad una generale espressione dell'azione del clorosolfato idrico sui corpi organici.

l corpi che ha sottomesso all'azione di  $SO_2 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ Cl \end{array} \right\}$  furono; bromobenzina, nitroben-

zina, nitrofenol, (tutte e le due le modificazioni, volatile e non volatile) e naftalina. Il risultato di questi esperimenti condusse alla conclusione che l'azione normale, per così dire, di SO<sub>2</sub>  $\begin{cases} OH \\ CI \end{cases}$  è di formare del solfoacidi, il CI del cloruro sostituendo H dal

corpo sui cui agisce e rimpiazzandolo col gruppo  $SO_2OH$ ; è soltanto in certe condizioni che sono nello stesso tempo rimossi Cl e OH per formarsi composti analoghi al solfobenzide; quali siano queste condizioni il Dr. Armstrong si propone stabilire con ulteriori esperimenti-Sull'acqua delle miniere di carbon fossile a Westville nella . Nuova Scozia del prof. H o w. L'acqua analizzata proveniva da quella formazione della Nuova Scozia che Dawson chiama la formazione carbonifera media, la quale, secondo lo stesso Dawson, contiene strati di carbon fossile, e non calcare propriamente d'origine marina. L'analisi dell'acqua essendo povera di cloruri appoggia quest'ultima opinione. 20 Aprile — C. Hnghton Gill legge una nota. Sopra alcuni composti salini dello zucchero di canna. Questi composti sono ottenuti lasciando svaporare più o meno rapidamente soluzioni di zucchero e sall; i sali impiegati furono

# KCi, LiCi, AzH4Ci, KBr, NaBr, IK, INa, ILi, IAzH4,

Nessuno dei sali di potassio dà composti definiti; i sali sodici danno migliori risultati; col cloruro si ottengono  $2(C_{12}H_{22}O_{11})$ , 3NaCl,  $4H_{2}O$  e  $C_{12}H_{22}O_{14}$ , NaCl,  $2H_{2}O$ . Il bromuro di sodio dà cristalli  $C_{12}H_{2}O_{14}$ , NaBr,  $41/_{2}H_{2}O$ ; i quali probabilmente non sono del tutto puri. Il INa dà cristalli finissimi  $2(C_{12}H_{22}O_{14})$  3NaI,  $3H_{2}O$ . I miscugli contenenti litio lasciano cristallizzare lo zucchero puro. La composizione del composto ed joduro sodico fa credere all'autore probabile che il peso molecolare dello zucchero di canna debba essere raddoppiato cioè rappresentato dalla formola  $C_{24}H_{44}O_{22}$ . Sono state eseguite dal prof. Miller le misure dei cristalli preparati dal signor Gill.

#### Società Reale di Londra.

Delle comunicazioni riguardanti la chimica fatte nella Società Reale di Londra come sarebbe quella del prof. Reinold: Sopra un nuovo gruppo di corpi colloidali contenenti mercurio e ketoni, e quella di Divers: Sulla esistenza e formazione dei sali dell'ossido nitroso daremo un sommario dopo che saranno pubblicate nel Proceedings of the Royal Society.

\*\*\*\*

Digitized by Google

Notizie storiche e considerazioni sull'applicazione della teoria atomica alla chimica e sui sistemi di formule esprimenti la costituzione dei composti.

# S. CANNIZZABO.

# (Continuazione vedi pag. 230)

Giungeva a Berzelio quasi contemporaneamente la notizia della teoria atomistica di Dalton e quella della legge dei volumi scoverta da Gay-Lussac, così riassunta nella conclusione della memoria sulla combinazione delle sostanze gassose le une colle altre letta alla società filomatica di Parigi il 31 dicembre 1808 e pubblicata nel 1809 (Mémoires de physique et de chimie de la société d'Arcueil-Paris 1809 tomo secondo pag. 207):

• Ho fatto vedere in questa memoria che le combinazioni delle • sostanze gassose, le une colle altre, si fanno sempre nei rapporti • più semplici e tali che rappresentando il volume dell'uno per • l'unità, l'altro è 1 o 2 o al più 3. Questi rapporti di volume non • si osservano nelle sostanze solide e liquide. (Loc. citat. p. 233). • Le contrazioni apparenti di volume che provano i gas combi-• nandosi hanno anche rapporti semplici col volume dell'uno di • loro e questa proprietà è ancora particolare alle sostanze gassose. • (Loc cit. p. 234). •

Nello stesso tomo siegue la memoria sul vapore nitroso e sul gas nitroso (biossido d'azoto) considerato come mezzo eudiometrico, ed immediatamente dopo due tavole (pag. 252) contenenti il riassunto di tutte le esperienze da cui si era dedotta quella legge; l'una densità delle diverse sostanze gassose semplici o composte nella quale si comparano le densità dei composti determinate coll'esperienza con quelle calcolate colla proporzione degli elementi e la contrazione di volume; l'altra tavola proporzioni di molti composti di cui gli elementi sono gassosi, espresse in volumi ed in pesi.

Berzelius nella sua lettera a Berthollet *più volte citata*, inserita in gennaro 1811 negli Annales de Chimie (tom. 77, p. 76), scrivea sul proposito quanto segue: « Appena ultimamente io ho avuto l'oc-38

- « casione di leggere l'interessante lavoro del sig. Gay-Lussac sui
- volumi dei gas che entrano in combinazione. È evidente che que-
- ste esperienze confermano una parte delle idee che ho avuto l'o-
- « nore di comunicarvi. »

Egli infatti ne tenne grandissimo conto. Nel primo periodo (dal 1809 al 1813) nel quale si dedicò a raccogliere dati sperimentali sulle proporzioni chimiche, si giovò moltissimo dei risultati di Gay-Lussac sui volumi relativi e sulle densità dei gas che si combinano, al fine di calcolare la composizione in peso di alcuni corpi e confermare o rettificare quella di altri dedotta con altri metodi. Nel periodo successivo poi, quando mercè l'applicazione della teoria atomistica si volse a cercare la causa dei fatti raccolti, si propose di interpetrare nello stesso tempo i rapporti trai pesi scoverti da Proust, Wenzel, Richter, Dalton e da lui stesso, e quelli tanto semplici trai volumi allo stato gassoso scoverti da Gay-Lussac.

Questo suo disegno egli annunziò e svolse nel suo saggio sulla causa delle proporzioni chimiche e sopra alcune circostanze a ciò relative, incominciato a pubblicare in novembre 1813 nel giornale di Thomson.

Al fine propostosi raccolse e fece propria un'idea che il Dalton avea carezzato molti anni prima e poi avea rigettato e combattuto; cioè che volumi eguali di gas in eguali condizioni di temperatura e pressione contengono egual numero di atomi..

Le proprietà fisiche dei corpi allo stato acriforme, molte delle quali dal Dalton scoverte o indovinate, furono quelle che prima svegliarono nella mente di quest'ultimo, come fecero in quella di quasi tutti i fisici, l'idea di particelle disgiunte e distanti le quali si respingono nello stato aeriforme, si attraggono nello stato liquido e nel solido. Volendo porre questa idea sulla costituzione fisica dei corpi di accordo colla spiegazione dei fenomeni chimici, il Dalton si formò il concetto che queste medesime particelle, dalla cui varia azione scambievole provengono le proprietà meccaniche dei corpi nei varii stati di aggregazione, sieno precisamente quelle che si riuniscono intatte ossia si juxta-pongono per formare le particelle dei corpi composti, le quali ultime nelle azioni fisiche si comportano in modo del tutto simile a quelle dei corpi semplici.

Alle une ed alle altre diede perciò indifferentemente il nome or di molecole or di atomi, non avendo neppur da lontano intravveduto la possibilità che *l'atomo fisico* ed *il chimico* non fossero sempre unica cosa. Dai fatti puramente chimici egli cercò di dedurre i pesi relativi diversi di questi atomi sì nei corpi semplici che nei composti, e di questi pesi si servì nelle sue considerazioni teoretiche tanto sulle propietà fisiche quanto su quelle chimiche. Avendo inoltre il Dalton contribuito cotanto a chiarire la storia dei gas ed il concetto della loro simile costituzione fisica, non potè sfuggirgli la congettura suggerita dall'eguale compressibilità e dilatabilità delle varie sostanze allo stato aeriforme, cioè che, durante tale stato, la distanza dei loro natura, ma soltanto dalla temperatura e dalla pressione; e che perciò quando queste condizioni sono eguali, numeri eguali di atomi diversi occupano eguali volumi.

Questa idea infatti Dalton ebbe per qualche tempo, come egli stesso narra nel seguente brano del suo nuovo sistema di filosofia chimica (Manchester 1808 part. 1, p. 187, 188). • Nel continuare • le mie ricerche sulla natura dei fluidi elastici io subito mi accorsi che era necessario, se possibile, di accertarsi se gli atomi • o ultime particelle, dei differenti gas sono della stessa grossezza • o volume in circostanze simili di temperatura e pressione. Per • grossezza o volume di un'ultima particella io intendo qui lo spa-• zio da essa occupato nello stato di puro fluido elastico; in que-« sto senso il volume della particella significa il volume del sup-• posto impenetrabile nucleo insieme a quello della ripulsiva at-• mosfera di calore che lo circonda. Quando io feci la teoria del • miscuglio dei gas, ebbi un'idea confusa, come molti hanno: « supposi allora che le particelle dei fluidi elastici sono tutte della « stessa grossezza; che un dato volume di gas ossigeno contiene • precisamente tante particelle quante lo stesso volume di idrogeno, • e se no, che non abbiamo dati per isciogliere la guistione. Ma • da un filo di ragionamento simile a quello esposto a pag. 74, • io divenni convinto che i differenti gas non hanno le loro par-« ticelle della stessa grossezza, e che invece, sinchè non appari-« ranno ragioni in contrario, può essere adottato per massima ciò « che seque. cioè:

Che ogni specie di puro fluido elastico ha le sue particelle
globulari e tutte di una grossezza, ma non due specie si accordano nella grossezza delle loro particelle, essendo le stesse la
pressione e la temperatura.'>

Ecco ora il filo del ragionamento esposto a pag. 71 della medesima opera, il quale gli fece abbandonare l'ipotesi dell'ugual numero di atomi in eguali volumi dei gas. Da cotesta ipotesi e da quella che considerava gli atomi fisici e chimici per la medesima cosa scaturivano come corollarii le due leggi seguenti: 1.º doveano sempre esistere quei rapporti semplicissimi di 1:1, di 1:2 etc. scoverti da Gay-Lussac trai volumi delle sostanze gassose che sì combinano, dovendo tali rapporti esprimere i numeri relativi dei loro atomi; 2.º quando un volume di un corpo si combina con uno o con più volumi di un altro, non potrebbe risultarne più di un volume di composto, poiche un atomo di un corpo combinandosi ad uno, o più atomi, di un'altro non può far più di un sol atomo composto.

Il Dalton non lasciò di indagare se questi due corollarii della sua ipotesi fossero confermati dall'esperienza. Le misure sin allora fatte dei volumi gassosi delle sostanze che si combinano non conducevano sempre, è vero, a quei precisi rapporti di 1:1, di 1:2, dimostrati poi dai Gay-Lussac, ma avuto riguardo ai limiti di approssimazione che allora soleano raggiungersi, le divergenze da tal semplicità di rapporti non erano tanto grandi da porre fuor di dubbio la non esistenza di quella legge; inoltre Humboldt e Gay-Lussac nel 1805 dimostravano il rapporto preciso di 1:2 trai volumi dei due componenti dell'acqua, ed il Dalton non respingeva questo risultato sperimentale Non è perciò a dubitare che se l'esperienza avesse dato sul secondo corollario della ipotesi da lui discussa la medesima risposta che sul primo, cioè l'avesse confermata con una certa approssimazione, il Dalton guidato dalla teoria avrebbe corretto le misure fatte e preveduto le due leggi indicate sui rapporti trai volumi gassosi come previde quella delle proporzioni multiple. contentandosi di una coincidenza coll'esperienza non più vicina di quella che avrebbe avuto pei volumi. Ma i rapporti dei volumi gassosi dei composti con quelli dei componenti, per quanto fossero conosciuti approssimativamente, non poterono lasciare nell'animo di lui luogo ad alcun dubbio che il secondo corollario dell'ipotesi dell'ugual numero di atomi in volumi eguali gassosi non si verificava affatto. Difatto un volume di azoto combinandosi ad uno di ossigeno ne fa non 1 ma 2 di composto. Come può ciò avverarsi. egli pensò, se in ogni volume deve esservi egual numero di atomi tanto nei componenti che nel composto, e se ogni atomo di ossigeno ponendosi a fianco di uno di azoto non può fare che un sol atomo di composto? Dunque non è vero che volumi eguali dei diversi gas in eguali condizioni contengono egual numero di atomi. Trascrivo fedelmente le sue parole:

• È evidente che il numero delle ultime particelle o molecole in • un dato volume di un gas non è lo stesso che in un'altro gas; • perchè se misure eguali di gas azoto e gas ossigeno fossero mi-• schiate, e si unissero chimicamente formerebbero quasi due mi-• sure di gas nitroso (deutossido di azoto), ma il numero delle ul-• time particelle sarebbe almeno la metà di quello che era nel mi-• scuglio prima di combinarsi. • (A New System of Chemical Philosophy Part 1. Manchester 1808, p. 70).

Perciò egli disse : « è più probabile che evvi lo stesso numero • di particelle in due misure di idrogeno che in una di ossigeno. » (Loc. cit. pag. 171).

Egli cercò di appoggiare questo suo ultimo modo di vedere col fatto che in qualsiasi proporzione si mischiano l'ossigeno e l'idrogeno la combinazione si fa tra 1 volume dell'uno e 2 dell'altro; ma non credè così essenziale all'insieme della sua teoria l'interpetrazione da lui data alla composizione dell'acqua, da non ammettere che potesse opinarsi altrimenti. Infatti a pag. 276, Part. II disse: • Dopo tutto, bisogna concedere che sia possibile che l'acqua sia • un composto ternario (cioè fatto di 8 atomi). In questo caso se • 2 atomi d'idrogeno si uniscono con uno di ossigeno allora un • atomo di ossigeno deve pesare 14 volte quello dell'idrogeno; se • invece 2 atomi di ossigeno si uniscono ad uno d'idrogeno, allora • un atomo di ossigeno peserà S <sup>1</sup>/<sub>2</sub> volte quello dell'idrogeno. »

Non bisogna poi straordinaria perspicacia per accorgersi che quando scriveva il suo trattato di filosofia chimica durava ancora nella sua mente qualche traccia della predilezione che aveva avuto all'ipotesi che aveva abbandonata; spesso tuttavia egli inclinava a credere che i pesi degli atomi composti erano sino a certo punto proporzionali ai pesi specifici nello stato gassoso. Così nel dover decidere quale trai composti di ossigeno e di azoto fosse quello binario, cioè contenente un'atomo di ciascun componente, egli diceva:

Ma il miglior criterio è derivato dalla comparazione dei pesi
specifici degli stessi composti gassosi. Il gas nitroso (deutossido)
ha il minor peso specifico di tutti gli altri, ciò indica essere il
composto binario; l'ossido nitroso (protossido) e l'acido nitroso
sono tutti e due più pesanti; ciò indica essere composti ternarii, e l'ultimo essendo più pesante del primo indica che l'atomo
dell'ossigeno pesa più di quello dell'azoto, essendo noto, essere
l'ultimo più ricco di ossigeno >.

La sola ragione dunque che lo costrinse ad abbandonare l'idea

dei pesi atomici proporzionali ai pesi specifici nello stato gassoso, cioè dell'egual volume degli atomi nei fluidi aeriformi in eguali condizioni, la quale spicgava così bene le proprietà dei gas, e si accordava all'insieme delle sue vedute, fu quella sopra indicata, fu il non aver potuto nel caso del gas nitroso ed in altri simili conciliare guesta idea con guella fortemente radicata nella sua mente che gli atomi fisici erano quelli che sì giuxta-ponevano interi per formare l'atomo del composto. Avendo dovuto ammettere che egual numero di atomi occupano volumi diversi nello stato gassoso in eguali condizioni, volle notare e comparare questi volumi tanto nei corpi semplici che nei composti. Così a proposito dell'acido carbonico disse: • Il diametro di un atomo di guesto acido nello stato • di fluido elastico è quasi esattamente lo stesso che quello del-· l'idrogeno, è perciò rappresentato da 1; per conseguenza un dato • volume di questo gas contiene lo stesso numero di atomi che un « equal volume di idrogeno ». Come si scorge, egli prendeva il peso dell'atomo dell'idrogeno per unità dei pesi ed il suo volume per unità dei volumi degli altri atomi sia semplici sia composti. In tal sistema il volume dell'atomo dell'ossigeno era 4/6. Più tardi fu preso quest'ultimo per unità, allora il volume atomico dell'idrogeno e dell'acido carbonico fu espresso da 2. Se il Dalton avesse creduto che i volumi degli atomi nello stato gassoso dovessero essere sempre multipli interi di quello dell'ossigeno, non avrebbe fatto altro che prevedere ed esprimere nel modo che fu poi fatto dai seguaci del suo sistema, le leggi di Gay-Lussac. Ma una volta che egli avea dovuto abbandonare l'idea dei volumi atomici eguali, non capì perchè dovessero essere invece precisamente multipli interi gli uni degli altri; anzi si fece sulla costituzione fisica dei fluidi aeriformi, e sulla cagione che vi faceva occupare volumi diversi ad egual numero di atomi in eguali condizioni, tali idee che escludevano la probabilità di una semplicità di rapporti tra il numero di atomi contenuti in volumi eguali ossia trai volumi occupati da egual numero di atomi. Perciò quando i risultati sperimentali si avvicinavano a questi rapporti semplici, egli credè fosse effetto di fortuita coincidenza, e non usò in tali casi numeri interi e rotondi senza apporvi il quasi o il circa. Le esperienze pubblicate da Gay-Lussac non fecero mutare indirizzo al suo pensiero; anzi i nuovi dati forniti riguardanti i rapporti trai volumi dei composti e dei componenti, lo confermarono nella conclusione tirata dalla composizione del deutossido di azoto (gas nitroso), crebbero la sua sfiducia sopra ogni semplicità di rapporti trai volumi delle sostanze che si combinano e dei prodotti che se ne ottengono, e lo fecero inclinare al dubbio sin sull'esattezza delle esperienze.

Ecco come egli si esprime su tal proposito nell'appendice alla sua filosofia chimica (pag. 556) dopo avere contradetto il fatto, che disse opinione di Gay-Lussac, del rapporto semplice trai volumi di gas nitroso ed ossigeno richiesti per fare acido nitrico o nitroso: • Questa opinione è fondata sull'ipotesi che tutti i fluidi elastici • si combinano in equali misure o in misure aventi semplici re-· lazioni l'una coll'altra come 1 a 2, 1 a 3, 2 a 3 etc. In fatto « la sua nozione di misure è analoga alla mia di atomi ; e se · fosse provato che tutti i fluidi elastici hanno lo stesso numero • di atomi nello stesso volume, o numeri che sono come 1, 2, 3 etc. · le due ipotesi sarebbero la stessa cosa, eccetto che la mia è u-• niversale, e la sua, si applica soltanto ai fluidi elastici. Gay-· Lussac non ha potuto non vedere (pag. 188, part. 1 di questa • opera) che una simile ipotesi era stata sostenuta da me ed ab-· bandonata come insostenibile; nondimeno come egli ha fatto ri-• vivere la mia antica idea io farò sopra essa alcune osservazioni; • sebbene non dubito che egli stesso ne vedrà tosto la insussistenza». Le osservazioni consistettero nell'opporre ai dati sperimentali di Gay-Lussac, altri dati inesatti, e poi in quest'altra: • se 1 volume • di azoto si combina con 3 di idrogeno..., ed 1 di azoto con un di • ossigeno..., secondo un principio bene stabilito in chimica. 1 di • ossigeno si dovrebbe combinare con 3 di idrogeno o con la metà o il doppio di 3.

Il Berzelius non potè dividere il dubbio di Dalton sull'esattezza delle esperienze di Gay-Lussac, nè chiuder gli occhi sull'importanza dei rapporti da esse dimostrati; avendo inoltre accolto la opinione manifestata dallo stesso Gay-Lussac nella conclusione della sua memoria sulla combinazione delle sostanze gassose (1) che *i numerosi risultati fatti conoscere in tale memoria sono anche favorevolissimi* alla teoria atomica, e non avendo forse abbastanza penetrato il filo del ragionamento di Dalton, non seppe mai capacitarsi come quest'ultimo non prestasse fede alla semplicità dei rapporti trai volumi gassosi.

La qual cosa manifestava in una lettera diretta da Londra allo stesso Dalton colle seguenti parole:

(1) Mémoires de la Societé d'Arcueil tome second p. 231.

Io penso che vi sono parti della vostra teoria atomica le quali,
per quanto la scienza vi debba ora, richiedono qualche piccola
modificazione; per esempio quella parte che vi obbliga a dichiarare inesatte le esperienze di Gay-Lussac sui volumi dei gas
che si combinano. Io avrei invece creduto che questi esperimenti
sono la più bella prova della probabilità della teoria atomica;
e vi confesso che io non so facilmente credere il Gay-Lussac in
fallo, massimamente quando trattasi di misurare bene o male ». (1)

Gli argomenti di Dalton non erano dunque valsi a smuovere il Berzelius dal suo disegno di fondere la teoria corpuscolare (come egli chiamava la teoria Daltoniana dedotta dall'analisi in peso dei corpi solidi) colla teorica dei volumi (rapporti trai numeri di atomi dedotti dai rapporti trai volumi gassosi degli elementi); Le Idue • teorie, egli disse, non formano che una e non differiscono che • in quanto alla forma di aggregazione degli elementi e per le pa-• role atomi e volumi. La teoria dei volumi essendo verificabile • dà maggior sicurezza ai nostri ragionamenti, ed allorquando si • sarà meglio studiata la relazione del corpo solido al suo stato • gassoso, queste due maniere di vedere finiranno probabilmente • per confondersi in una sola, val quanto a dire, finiranno per • diventare teoria corpuscolare dimostrata ». (Vedi Annales de Chimie 1814, t. 92, p. 141).

Però in faccia al fatto del volume del composto doppio del volume di uno o di ciascuno dei componenti, non poteano più ammettersi nello stesso tempo le due cose seguenti: 1° che gli atomi fisici (molecole) si riuniscano sempre interi per formare l'atomo del composto; 2° che gli atomi tanto dei corpi semplici che dei composti allo stato aeriforme in eguali condizioni occupano eguali volumi. Era pur giocoforza appigliarsi ad uno dei tre seguenti partiti.

1º o rinunziare del tutto all'idea dell'egual numero di molecole in eguali volumi;

2º o rinunziare all'idea delle molecole dei componenti che si juxtapongono intere per formare quelle dei composti, cioè dell'identità degli atomi fisici e chimici, ed ammettere invece che alcuni atomi fisici si dividono nel combinarsi ad altri;

3º o ammettere che l'ipotesi di egual numero di *atomi-molecole* in eguali volumi gassosi era soltanto applicabile ai corpi semplici e non ai composti.

(1) Memoirs of the life and scientific researches of J. Dalton. By W. C. Henry London 1854 p. 100.

Il Dalton non potè appigliarsi al secondo partito, poichè come ho detto sopra, l'idea di atomi dotati di pesi diversi ed invariabili, la quale lo avea condotto a tante belle scoverte, era nata nella sua mente intimamente connessa a quella dell'identità degli atomi chimici colle molecole fisiche ; non potè appigliarsi al terzo partito, perchè avendo cognizioni tanto chiare ed esatte sul comportamento dei fluidi aeriformi, non seppe neppure concepire che riguardo alla loro fisica costituzione, ciò che era applicabile ai corpi semplici non l'era ai composti.

Egli dunque fu costretto ad appigliarsi al primo partito.

Avogadro ed Ampère si appigliarono invece al secondo. Più tardi dimostrerò che i chimici i quali vollero porsi su tale via, essendosi imbattuti sin dai primi passi in alcune conclusioni che pareano poco accordarsi colla teoria atomico-chimica ed in altre che ripugnavano al dualismo addizionale elettro-chimico, dovettero fermarsi, anzi abbandonare quel cammino; e che fu soltanto dopo essere stata scossa la fede nel dualismo addizionale e dopo che si potè metter d'accordo la teoria atomico-chimica con quella della divisibilità delle molecole dei corpi semplici, che l'idea di Avogadro e di Ampère potè introdursi nella chimica, e darvi buoni frutti.

Il Berzelius da un lato essendo, forse più del Dalton, fermo nell'idea di atomi-molecole intimamente tessuta al suo sistema dualistico addizionale elettro-chimico, dall'altro lato volendo ad ogni costo attuare il suo disegno di collegare in unica teoria l'interpetrazione delle proporzioni in peso e di quelle in volumi gassosi, cioè fondere insieme la teorica corpuscolare, e quella dei volumi, si appigliò al terzo partito. Ciascun gas di un corpo semplice contiene nello stesso volume misurato alla stessa temperatura ed alla stessa pressione egual numero di atomi, (di quelli che si riuniscono interi per formare gli atomi dei composti). Ciò è provato dalle proporzioni chimiche; poichè, soggiunge egli, nel caso opposto la teoria corpuscolare e quella dei volumi non potrebbero camminare di fronte, ed invece condurrebbero a risultati differenti (1). Nei gas dei corpi

(1) Voglio qui trascrivere un altro brano della stessa opera: • Molti dotti hanno elevato
• dei dubbii sull'identità di atomi e volumi; ma rome le due teorie non sono che modi
• di rappresentarsi gli elementi che si combinano, affine di meglio comprendere i fe• nomeni, e non si ha la pretesa di esporre ciò che realmente sicgue in natura, così
• sono buone se danno le più semplici spiegazioni. Or non avrebbe cei tamente tal me• rito quella che ronsiderebbe l'atomo ed il volume come frazioni l'uno delkaltro. Si



composti il numero di atomi elementari è equale o superiore a quello degli atomi elementari nei gas semplici; ma il numero degli atomi composti è sempre inferiore a quello degli ultimi..... È evidente che in un gas composto di due elementi, ove non evvi condensazione, il numero di atomi composti è la metà di quello degli atomi semplici nello stesso volume prima della combinazione. Siegue lo stesso in un gas composto di 2 volumi di un elemento e di 1 di un altro quando vi è stato la condensazione di un volume; perchč in questo gas, gli atomi solidi composti di tre atomi elementari, riempono uno spazio occupato prima da un doppio numero di atomi elementari. Ciò avviene perchè nei gas composti la distanza tra gli atomi è divenuta più grande che nei gas semplici. (Essai sur la théorie des proportions-Paris 1809 p. 52, 53, 54). Egli si sforzò a trovare di ciò una ragione meccanica; ma per quante congetture avesse accumulato non riescì mai a trovare una qualsiasi spiegazione ai rapporti semplici scoverti da Gay-Lussac trai volumi dei corpi composti con guelli dei componenti, e però egli stesso conchiude nella continuazione del brano or ora trascritto: « Sarebbe difficile concepire perchè la condensazione delle • sostanze gassose nella loro combinazione è sempre una frazione semplice del loro volume primitivo, come l'esperienza ce lo prova. »

Non ispiegò neppure i rapporti semplici trai volumi di due corpi composti gassosi che si combinano l'uno coll'altro; anzi invero non ne tenne gran conto nelle sue considerazioni teoretiche e nella determinazione dei pesi degli atomi composti.

Non avvenne mai che il peso specifico o il volume relativo di un corpo composto allo stato aeriforme l'avesse fatto mutar d'avviso sul peso atomico già assegnatogli per considerazioni chimiche. Per quanto avesse cercato di formulare regole generali sulle con-

Digitized by Google

<sup>è, per esempio, an messo che l'acqua è composta di un atomo di ossigeno ed uno
d'idrogeno, ma siccome essa contiene 2 volumi dell'ultimo per uno del primo, cosi
se n' è conchiuso che nell'idrogeno ed in generale nelle sostanze combustibili il vo</sup>lume è la metà del peso dell'atomo, mentre che nell'ossigeno il volume e l'atomo
hanno lo stesso peso. Non essendo questa che una supposizione gratuita, la cui giustezza non è suscettibile di esame, mi pare più semplice e più conforme alla verosimiglianza di ammettere lo stesso rapporto di peso tra il volume, e l'atomo tanto
nei corpi combustibili quanto nell'ossigeno, poichè nulla fa supporre che siavi una
tale differenza tra gli uni e gli altri. Considerando l'acqua come un composto di 2
atomi di radicale e di 1 di ossigeno, la teoria corpuscolare e quella dei volumi si
i dentificano, in guisa che la loro differenza non consiste che nello stato di aggregazione in cui rappresentano i corpi.

trazioni di volumi che avvengono nella combinazione dei gas, queste regole erano sempre empiriche e per nulla legate all'insieme del suo sistema di applicazione della teoria atomica.

In fondo poco a lui importava se gli atomi dei corpi composti, anche quelli dello stesso ordine, occupassero volumi eguali o diversi e se questi volumi fossero in uno più tosto che in un altro rapporto. Anzi l'essere questi rapporti espressi con numeri interi e semplici era cosa che bisognava accettare perchè data dall'esperienza, ma non era concordante colla teoria la quale spiegava soltanto i rapporti trai volumi gassosi dei corpi semplici prima di combinarsi. Eppure i fatti contenuti nella memoria citata di Gay-Lussac, dai quali dedusse la legge dei volumi, si riferivano più a combinazioni di corpi composti l'uno coll'altro che a combinazioni di corpi semplici, e lo stesso Gay-Lussac nella conclusione di quella memoria si era affrettato ad emettere l'idea seguente: • è proba-• bile che se gli acidi e gli alcali fossero allo stato elastico (ae-• riforme) si combinerebbero tutti a volume eguale per produrre • dei sali neutri. >

Queste parole però non lasciarono nella mente di Berzelius alcuna traccia, ed egli non pare abbia neppur sospettato che il suo disegno di fondare una teoria che spiegasse nello stesso tempo i rapporti in peso e quelli in volume, cioè la così detta legge di Gay-Lussac, era fallito quando tale teoria spiegava soltanto la minor parte di questa ultima legge.—Egli invece lasciò subito quel po' di esitazione con cui avea incominciato l'applicazione dell'ipotesi dell'egual numero di molecole-atomi in eguali volumi gassosi dei corpi semplici, e progredì in questa intrapresa con crescente fiducia.

Sino a dopo l'anno 1826 in cui le esperienze di Dumas e Mitscherlich turbarono un poco la sua fede, egli visse nella piena sicurezza che i pesi specifici ossia densità degli elementi allo stato gassoso sono proporzionali ai pesi dei loro atomi, ed usò in quel primo periodo indifferentemente la parola *volume atomo* e qualche volta *molecola*. Infatti nel suo nuovo sistema di mineralogia (edizione francese Parigi 1819 p. 99-100) si espresse così:

Per determinare il peso di ciascuna molecola di un corpo semplice, o ciò che è la stessa cosa del suo peso specifico sotto forma gassosa noi lo compariamo con quello dell'ossigeno che è la
misura universale nella dottrina delle proporzioni chimiche.

• Nella tavola seguente la prima colonna indica il nome del • corpo semplice in latino, la seconda il nome francese, la terza il segno chimico (simbolo) e la quarta il peso di ciascuna molecola (atomo), ossia il peso specifico del corpo sotto forma gas-

• sosa comparato a quello del gas ossigeno come unità. »

Ed anche nell'edizione del suo trattato fatta nel 1835 diceva ancora:

• Vi sono molti metodi per determinare il numero relativo de-• gli atomi; noi li esporremo e discuteremo il grado di confidenza • che meritano.

Il solo metodo che conduce a risultamenti esenti di dubbio è
quello che consiste a determinare i volumi relativi degli elementi che entrano sotto forma gassosa nella composizione di un
corpo. >

Questo metodo egli applicò mano mano per dedurre a qual numero di atomi corrispondesse il peso del corpo combustibile esistente nell'atomo composto di un acido, del quale si era già determinato il peso ed il numero di atomi di ossigeno contenutivi per le considerazioni sopra esposte. Perciò disse essere la somma dei pesi di due atomi la quantità d'idrogeno (12,48) combinata ad un atomo di ossigeno nell'acqua, quella di azoto (177,04) combinata a 3 atomi di ossigeno nell'acido azotoso ed a 5 nell'azotico, quella del cloro (442,65), quella del jodo, quella del bromo esistenti negli atomi composti degli ossiacidi anidri in combinazione con 5, con 3, con 1 o con 7 atomi di ossigeno. Le metà di queste quantità erano dunque i pesi degli atomi di questi elementi, ossia i pesi di volumi eguali allo stato gassoso, riferiti al peso dell'atomo ossia di un volume di ossigeno fatto=100.

Rappresentando coi simboli H, N, Cl, S, Br i pesi degli atomi dell'idrogeno, azoto, cloro, jodo e bromo, la costituzione ed i pesi degli atomi dei loro acidi, compresavi l'acqua, erano rappresentati dalle seguenti formule:  $H_2O$ ,  $N_2O_3$ ,  $N_2O_5$ ,  $Cl_2O_3$ ,  $Cl_2O_5$  ecc. Queste formule dipingevano al pensiero l'immagine di ciascun atomo composto contenente riuniti in unico edificio gli atomi di essigeno con 2 di quegli stessi atomi i quali si supponavano esistere slegati ed indipendenti nel radicale libero come molecole fisiche; rammentavano poi dal lato sperimentale i volumi relativi che le quantità dei due elementi gassosi esistenti nel composto occupavano in eguali condizioni prima di combinarsi; ma non davano alcuna precisa indicazione sul volume del composto in rapporto a quello dei componenti ed in rapporto a quelli occupati da egual numero di atomi di altri composti. Riguardo alla quantità di solfo contenuta negli atomi degli acidi solforoso e solforico, non dubitò un istante che fosse unico atomo, e che ove si fosse potuta misurare libera allo stato gassoso avrebbe occupato un sol volume.—Le due formule dunque  $SO_2$ ,  $SO_3$  con cui esprimeva la composizione dei due acidi solforoso e solforico indicavano che il rapporto trai volumi del solfo allo stato gassoso e dell'ossigeno dovea essere di 1:2 nel primo, di 1:3 nel secondo.

Il peso atomico così attribuito al solfo (circa il doppio dell'ossigeno) era poi confermato, comparando la composizione degli ossidi e dei solfuri e dando il debito valore alla grande analogia del loro comportamento chimico e dei composti di secondo ordine che risultavano dalla loro combinazione. Egli è vero che sino a certo punto un argomento simile si sarebbe potuto invocare per dire che anche la quantità di radicale esistente negli ossiacidi del cloro dovea considerarsi come un sol atomo, poichè questa quantità è quella che si combina alla stessa quantità di qualsiasi corpo a cui combinasi un sol atomo di ossigeno o di solfo; ma i cloruri non somigliano agli ossidi quanto i solfuri, non fanno composti di secondo ordine veramente simili agli ossisali e solfosali; perciò Berzelius non trovò alcun argomento decisivo contro la opinione che 2 atomi di cloro Cl<sub>2</sub> sostituivano un solo di ossigeno O, la quale rappresentava il fatto che un volume del secondo è sostituito da 2 del primo.

Inoltre il fatto che un volume di idrogeno solforato contiene un egual volume d'idrogeno come un volume di vapor d'acqua, gli fece credere probabile che nel primo come nel secondo il rapporto trai volumi dei componenti dovca essere come 1:2; da ciò ricavò la densità che dovrebbe avere il vapore del solfo libero, la quale coincise col peso atomico corrispondente alle formule SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S. Ciò non avveniva nei composti dell'idrogeno col cloro nei quali i rapporti in volumi trai componenti, e tra il composto e ciascuno di essi erano tutt' altri.

Le formole  $SO_3$ ,  $SO_3$  attribuite ai due acidi del solfo da Berzelius, appena pose il piede nel campo dell'applicazione della teoria atomica, furono veramente trai principali cardini e più sicuri punti di partenza del suo sistema, essendo servite da modelli prima per gli acidi del selenio, del tellurio, ed anche del tunsteno e molibdeno, e col progredire della scienza per un gran numero di acidi metallici: formarono così vincoli trai composti dei metalli e quelli dei metalloidi, e come vedremo in seguito contribuirono a collegare insieme le varie parti dell'edificio dei pesi atomici. La quantità di carbonio (76,44) contenuta nell'atomo dell'acido carbonico combinato ad  $O_2(200)$ , fu anche considerata da Berzelius come unico atomo, e all'ossido di carbonio ed all'acido furono perciò assegnate le formule CO, CO<sub>2</sub>, avendo supposto con Gay-Lussac che tali sarebbero i rapporti tra il volume del carbonio e quello dell'ossigeno, se il primo potesse aversi gassoso allo stato libero. Ecco come egli si espresse su tal proposto:

Quando il gas ossigeno prende ciò che gli bisogna di carbonio per convertirsi in gas ossido di carbonio, il suo volume è
precisamente raddoppiato; e sin qui l'esperienza avendo provato
che i corpi gassosi combinandosi conservano il loro volume o si
condensano, ma non si dilatano mai; l'aumento di volume che è
avvenuto nel caso considerato non può essere attribuito alla dilatazione dell'ossigeno: deve dunque provenire dall'addizione di
un volume di carbonio, e per conseguenza l'ossido di carbonio
contiene un volume o atomo di ciascuno elemento.

Potrebbe anche supporsi che contenesse 2 atomi di carbonio
per 1 di ossigeno, e che i due gas combinandosi si fossero condensati di un volume eguale alla metà di quello del carbonio;
così per esempio 1 volume di ossigeno combinandosi a 2 di idrogeno ne fa 2 di vapor d'acqua, e la combinazione si condensa
di un volume d'idrogeno. Poichè l'ossido di carbonio prende la
metà del suo volume di gas ossigeno per divenire acido carbonico,
bisogna che quest'ultimo sia composto di 1 atomo di carbonio e
2 di ossigeno. Esaminando i carbonati trovasi che l'acido carbonico contiene 2 volte tanto ossigeno che le basi, e nei sali acidi
4 volte. Molti chimici calcolano differentemente il peso atomico
del carbonio, ma le ragioni che io ho riferito mi paiono più
probabili delle altre ».

Ciò che ho detto or ora ed a proposito del solfo, potrebbe parere in contradizione con quello che ho più volte sopra asserito; di non aver Berzelius tenuto gran conto dei volumi dei composti allo stato gassoso. Ma si ponga mente che in questo ed in altro caso nei quali egli si giovò del rapporto tra il volume di un composto binario e quello di uno degli elementi, lo fece al solo ed unico fine di dedurre con qualche probabilità il volume relativo e la densità dell'altro elemento che non si era potuto ottenere allo stato aeriforme. Si fondava su certe regole di contrazione di volume dedotte per analogia, seguendo le orme di Gay-Lussac, dal piccolo numero di osservazioni che allora si aveano. Essendosi osservato che un volume di ossigeno ed uno di azoto ne danno 2 di ossido nitroso, se ne tirò la regola che quando i gas si combinano a volumi eguali non evvi alcuna contrazione, la quale cosa si trovò confermata nel gas acido cloridrico; dall'osservazione che 1 volume di ossigeno con 2 volumi di idrogeno o con 2 di azoto ne dà 2 di composto, si era creduto che in tutti i casi quando i gas si combinavano nel rapporto di 1 : 2, la contrazione era eguale a  $\frac{1}{3}$ , cioè al volume di uno dei componenti o alla metà del volume dell'altro; dalla composizione dell'ammoniaca si era dedotta l'altra regola che quando i gas si combinavano nel rapporto di 1 : 3 danno 2 di composto, cioè la contrazione era eguale ad  $\frac{1}{2}$ ossia al doppio del volume di uno dei componenti.

Queste regole, come è facile accorgersi, si applicavano a dedurre il volume di un dei componenti quando erano noti quelli dell'altro componente e del composto. Così nell'idrogeno solforato, nel gas acido solforoso, nel gas acido carbonico, conoscendosi che il volume del composto è uguale a quello noto di un componente, si supponeva che il volume ignoto dell'altro era metà, cioè che l'ultimo stava al primo come 1: 2, ossia come nell'acqua e nel protossido di azoto. Spesso però bisognava sciegliere tra due supposizioni che poteano egualmente accordarsi con tali regole di contrazione; tale era il caso dell'ossido di carbonio: essendo il volume del composto doppio di quello di uno dei due componenti, tra questi potea essere il rapporto di 1: 1 o di 1: 2 o anche di 1: 3.

Del resto queste regole essendo dedotte da pochi fatti e non essendo collegate ad alcuna parte della teoria delle proporzioni, erano spesso dal Berzelius modificate e facilmente picgate alle sue vedute fondate sopra altre considerazioni. Gay-Lussac aveva introdotto l'uso di riferire la differenza tra la somma dei volumi dei componenti ed il volume del composto, differenza che egli chiamava contrazione, ad uno solo dei primi; così disse che la contrazione dell'idrogeno ed ossigeno nel combinarsi *è di tutto il volume dell'ossigeno*. Berzelius esagerando questo modo di esprimere disse *il volume dell'ossigeno sparisce*, e poi, spingendosi più avanti in questa via, attribuì il *volume sparito* ossia la contrazione all'uno o all'altro dei componenti, spesso la divise attribuendone una parte all'uno ed una parte all'altro.

In questa distribuzione del volume sparito egli cercava o inventava delle regole dicendo per esempio, che è il volume dell'elemento elettro-positivo che si contrae di preferenza o sparisce del

tutto, ed in tale campo di congetture non essendovi alcun confine, egli trovava modo di conciliare i volumi dei composti con tutte le supposizioni possibili sui volumi dei componenti che non erano dati dall'esperienza. Così guando il Dumas dalla composizione e dalle densità gassose del cloruro di silicio, cloruro di stagno e cloruro di titanio dedusse che il volume di guesti composti è la metà del volume del cloro che contengono e credè che guesto rapporto conducesse ad ammettere che quello dei volumi componenti dovea essere di 1:2, da 3 condensati in 1, e perciò le formule SiCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>a</sub>; il Berzelius invece disse che questo rapporto tra il volume del composto e quello di uno dei componenti picgavasi egualmente a diverse altre spiegazioni; cioè i volumi componenti poteano essere 1 e 4, da 5 condensati in 2, o 1 e 6 da 7 condensati in 3, e così non trovava ragione di mutare la formula SiCle che egli aveva adottato facendo SiO<sub>3</sub> quella dell'acido; il che proveniva dall'essere per lui indifferente che il volume dell'atomo composto fosse 1, 2 o 3 o tutt'altro numero, prendendo come unità il volume dell'atomo dell'ossigeno.

Ecco ora le sue stesse parole su questo proposito:

• Se compariamo i pesi relativi dei gas composti (determinati • da Dumas) troviamo che si riducono a due formule principali. • Rappresentando con R il radicale e con F l'elemento che entra • nel composto per più atomi, una delle formule è  $RF_3$ , condensata • da 4 vol. in 2, di cui il prototipo è l'ammoniaca; ed a cui an-• che appartengono gli idruri di arsenico e fosforo, il cloruro fo-• sforoso ed il cloruro e fluoruro di boro.

• La seconda formula è  $RF_3$ , da 3 vol. condensata in 1, alla • quale appartengono il cloruro e fluoruro di silicio, il cloruro di • stagno e quello di titanio. In quest'ultima formula il composto • è ridotto a metà del volume dell'elemento che entra per più ato-• mi, mentre il volume del radicale è completamente sparito. Se • riflettiamo un poco su di ciò, noi non troviamo più probabile • che il radicale sia  $\frac{1}{3}$  o  $\frac{1}{5}$  o  $\frac{1}{7}$  o  $\frac{1}{9}$  del volume totale; pare • più naturale che per quanto più piccolo è il volume del radi-• cale tanto più facilmente sparisce, e perciò colle due formule •  $RF_4$   $RF_6$  nelle quali 5, o 7 volumi sono ridotti a 2, o 3 è com-• pletamente soddisfatta la condizione che il volume del composto • è metà di quello dell'elemento che entra per più atomi e che il • volume del radicale è del tutto sparito. Alla interrogazione qual'è • tra le due la vera, le esperienze di Dumas non danno il mezzo « da altro punto fisso. »

Riguardo alla quantità di fosforo ed a quella di arsenico contenuta negli atomi dei loro acidi, egli stette per molto tempo indeciso se dovesse considerarsi come 1 o 2 atomi; scelse sulle prime l'ipotesi più semplice e la riguardò come un sol atomo, dando agli acidi le formule PO<sub>3</sub>, PO<sub>5</sub>. AsO<sub>3</sub>, AsO<sub>5</sub>; ma poi dopo che si acchetò sulla natura elementare dell'azoto e diede ai suoi due acidi le formule N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; non dubitò più che anche gli acidi dell'arsenico e del fosforo dovessero avere le formule P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Dagli acidi dell'azoto e poi anche da quelli del cloro egli dedusse la regola generale che quei metalloidi che faceano acidi con 3 e 5 atomi di ossigeno, si combinavano a quest'ultimo per 2 atomi.

La composizione inoltre dell'acido iposolforico come esisteva nei sali, dovendo essere espressa dalla formula  $S_2O_5$ , confermava la regola che gli acidi a 5 atomi di ossigeno contenevano tutti 2 atomi di radicale.

Per l'allumina egli scelse sulle prime la formula più semplice AlO<sub>3</sub>, simile a quella dell'acido solforico, medello da lui prediletto, poi la mutò nell'altra  $Al_2O_3$  per le ragioni che esporrò parlando dei pesi atomici dei metalli e delle formule dei loro ossidi.

Il Berzelius non avea concepito il menomo dubbio che ove si fossero determinati i pesi specifici allo stato gassoso del solfo, del carbonio, dei jodio, del fosforo e dell'arsenico si sarebbero trovati proporzionali ai pesi atomici da lui già attribuiti a questi elementi, . come erano proporzioni i pesi specifici conosciuti degli elementi gassosi.

Dumas nel 1827 e poi nel 1832, e Mitscherlisch nel 1834 determinarono le densità dei vapori del jodio, del bromo, del solfo, del fosforo, dell'arsenico e di alcuni composti. Le densità del bromo e del jodio furono quali erano state prevedute; ma quella del solfo in luogo di essere con quella dell'ossigeno nel rapporto di 1:2, cioè dei corrispondenti pesi atomici, fu come 1:6, cioè tre volte quella prevista; quelle del fosforo e dell'arsenico furono doppie di quelle corrispondenti ai pesi atomici.—Ma allora, come vedremo a suo luogo, il sistema dei pesi atomici e delle formule di Berzelius non riposava più soltanto sul rapporto dei volumi dei componenti ma anche sulla legge dei calorici specifici e specialmente sull'isomorfismo che ne avea collegato le parti principali. Il Berzelius perciò non fu che lievemente scosso dal disinganno delle densità anomale dei

40

vapori di alcuni elementi, e trovò modo che i nuovi fatti non turbassero l'armonia dell'edificio da lui inalzato; disse: la legge della proporzionalità dei pesi atomici ai pesi specifici si verifica nei corpi gassosi alla temperatura ordinaria, non sempre nei vapori dei corpi poco volatili nei quali qualche volta forse due o tre dei veri atomi possono essere riuniti e formare unico aggruppamento che la fa da atomo fisico; ed in ciò non pareva dissentisse da Dumas.

Delle densità gassose dei corpi composti determinate dal Dumas e dal Mitscherlich, egli si giovò quando erano utili a confermare il suo sistema, come fece di quelle dell'idrogeno fosforato ed idrogeno arsenicale: l'analogia di questi corpi coll'ammoniaca dava il mezzo di dedurne le densità gassose normali del fosforo e dell'arsenico corrispondenti ai pesi atomici, cioè quelle che il fosforo e l'arsenico avrebbero avute se nei loro gas gli atomi fossero isolati, come supponeva fossero in tutti gli elementi gassosi.

Più tardi quando esaminerò il valore che da altri chimici fu accordato alle densità nello stato aeriforme dei corpi composti come criterio per dedurne o verificare le loro formule, porrò meglio in luce ciò che ho già dovuto ripetere più volte, che queste densità non ebbero in fondo mgi alcuna influenza nei giudizii e nei ragionamenti del Berzelius.

Due cose che hanno un'importanza capitale per ben caratterizzare il suo sistema e che danno nuove prove di ciò che ho or ora rammentato, sono le formule da lui attribuite all'ammoniaca ed all'acido cloridrico.

L'ammoniaca scomponendosi dà 1 volume di azoto e 3 d'idrogeno, dunque dovea contenere secondo la teoria di Berzelius per ogni atomo del primo elemento 3 del secondo; la formula più semplice che esprimeva questo rapporto era NH<sub>3</sub>. Ma una formula non dovea esprimere soltanto il rapporto tra i numeri di atomi componenti, ma il numero reale di questi atomi ed il peso dell'atomo composto che ne risultava. Se l'atomo composto dell'ammoniaca fosse stato NH<sub>3</sub> avrebbe dovuto pesare nel sistema dei pesi atomici di Berzelius 107,24 = 88,52(N) + 3 × 6,24(H<sub>3</sub>); questa avrebbe dovuto essere la quantità coll'ammoniaca che entrava sempre intera nelle combinazioni successive; ma l'esperienza dimostrò che la quantità di ammoniaca che si combinava ad un atomo di acqua e di acido solforico o altro acido non era mai 107,24 ma il doppio 214,48; questo dunque dovette essere considerato per il vero peso dell'atomo composto dell'ammoniaca, espresso dalla formula N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, cioè la quantità di azoto contenutavi si suppose eguale a quella ammessa negli atomi degli acidi nitroso e nitrico  $N_2O_3$ ,  $N_2O_5$ ,  $\mathcal{E}$  la quantità di idrogeno tre volte quella ammessa nell'atomo dell'acqua  $H_2O$ .

Questa fu la conclusione ultima a cui giunse, sebbene avesse sulle prime espresso ciò dicendo: « l'ammoniaca ha per formula NH<sub>3</sub>, « ma essa entra ordinariamente per 2 atomi in combinazione con

 $\bullet$  altri corpi; il suo atomo doppio designato da  $\rm N_{2}H_{6}$  pesa 214,48.  $\bullet$ 

In seguito quest'atomo doppio fu da lui sempre riguardato come il vero atomo composto dell'ammoniaca.

Per ragioni simili, avendo sulle prime espresso l'acido cloridrico colla formula più semplice HCl, che esprimeva il rapporto trai volumi degli elementi soggiunse: « ma si combina colle basi in un « rapporto tale che per ciascun atomo di ossigeno di queste vi « son 2 atomi di acido cloridrico, ciascun atomo di ossigeno della « base richiedendo 2 di idrogeno per formare l'acqua. Gli idracidi « di tutti i corpi alogeni sono nello stesso caso. L' atomo doppio « dell'acido cloridrico è per consequenza di un uso più frequente; « pesa 455,132, ha per formula  $Cl_2H_2 = 2ClH \cdot (1)$ . Questo atomo doppio fu poi il vero atomo composto dell'idracido, conteneva tanto idrogeno quanto un atomo di acqua  $H_3O$ .

Questo modo di vedere gli atomi composti dell'ammoniaca, dei corpi analoghi e degli idracidi, e la ferma fede che quando gli ossiacidi anidri, l'ammoniaca o l'acqua si combinano a qualsiasi altro corpo, i loro atomi si juxtapongono interi per formare l'atomo composto di ordine superiore, (tutte cose increnti al sistema dualistico addizionale elettrochimico), lo condussero poco poco alla conclusione che i due atomi di idrogeno, di cloro, bromo, jodo, di azoto, fosforo ed arsenico che erano contenuti negli atomi composti dell'acqua e degli ossiacidi, erano anche contenuti insieme negli altri atomi composti, cioè formavano una coppia, un'atomo doppio che entrava sempre o una o un intero numero di volte negli atomi composti.

In verità sulle prime egli non avea preveduto cotesta consequenza, a cui sarebbe stato trascinato dall'insieme del suo sistema. Difatto avea dato all'acido tartarico la formula  $C_4H_5O_5$ , e se verso il 1881 consentì a modificarla fu mosso da analisi più accurate e non dalla credenza che fosse impossibile l'esistenza di un numero im-

(1) Traité de chimie, Bruxelles 1838, tomo 1º, p. 230,

pari dei suoi atomi di idrogeno. (Annales de chimie et de physique, tome 46, p. 113).

Al 1835 però l'esperienza l'avea già convinto, se non della necessità, almeno del fatto che i suoi atomi di idrogeno, azoto, cloro etc. non si presentavano mai in numero impari. Difatto nella 4ª edizione del suo trattato di chimica dice così:

Il peso atomistico dell'idrogeno è 6,2398. Si indica col simbolo H. Ma l'idrogeno ha una tendenza preponderante a combinarsi per atomi doppii con altri corpi ed accade raramente
che il numero totale di atomi sia impari nei composti. Siccome
l'idrogeno divide questa propietà con altri corpi, specialmente con
molti metalloidi, è spesso desiderabile che si possa esprimere un
simile atomo doppio per mezzo di un simbolo particolare. A questo effetto si sbarra la lettera al terzo della sua altezza > (1).

Le stesse avvertenze ripete presso a poco per l'azoto, il cloro, il bromo, il jodio, il fosforo e l'arsenico.

L'uso della sbarra al simbolo di un elemento in luogo del coefficiente 2 era stato introdotto da lui nel 1827, quando si dovesse ripetere più volte il simbolo col coefficiente 2. Così egli scrisse H per H<sub>2</sub>, CI per Cl<sub>2</sub>, N per N<sub>2</sub>, P per P<sub>2</sub> etc. etc.

Questi simboli sbarrati acquistarono poi una importanza maggiore esprimendo queste coppie d'atomi che entravano sempre intere nei composti.

Nello stesso trattato continuando a parlare del peso atomico dell'idrogeno e dell'uso di prenderlo per unità degli altri pesi atomici, egli non trovò serie difficoltà contro coloro che usavano per unità non il peso di un sol atomo di idrogeno ma quello di due cioè dell'atomo doppio, in guisa da fare =8 il peso atomico dell'ossigeno: tanto egli era convinto che quei due atomi d'idrogeno indicati col simbolo sbarrato H, non si scompagnavano mai nelle reazioni chimiche.

Quei chimici dunque che tornarono al sistema di Dalton e di Wollaston, cioè considerarono come unici atomi (equivalenti) il radicale dell'acqua e quelli degli ossiacidi, non ebbero a far altro che a dimenticare la sbarra dai simboli di alcuni metalloidi, cioè omettere nelle quantità di essi, che d'altronde entravano sempre intere negli atomi composti, una indicazione che non giovava affatto alla spiegazione delle reazioni chimiche col sistema dualistico addizio-

(1) Traitè de chimie, Bruxelles, 1838, tom. 1º p. 80.

nale, e che era anzi fondata sopra considerazioni riluttanti con l'insieme di tal sistema, come porremo sempre più in chiaro nel seguito di questa memoria.

Un'altra conseguenza del sistema di dedurre colle idee dualistiche addizionali i pesi degli atomi composti fu che essi occupavano volumi diversi nello stato gassoso. Chiamo qui, seguendo la via segnata da Dalton e battuta da Prout. (Ann. of Philosophy VI, 1815) e poi da Gmelin, *volume dell' atomo* il volume occupato da egual numero di atomi in eguali condizioni di temperatura e pressione allo stato gassoso, e prendo per unità, come fu l'uso, il volume occupato da egual numero di atomi di ossigeno; s'intende facilmente che è nient'altro che quello chiamato volume eqivalente o dell'equivalente da coloro che usarono quest' ultima -denominazione in luogo di atomo.

L'atomo di acqua  $H_2O = HO$  occupava il volume eguale a quello dell'idrogeno e doppio di quello dell'ossigeno che conteneva; perciò tale volume era espresso dal numero 2. Anche eguali a 2 erano i volumi atomici di  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$ , di  $CO_2$ ,  $SO_2$ , essendo tutti eguali al volume di quel componente che vi entrava per 2 atomi.

Erano però espressi dal numero 4 i volumi degli atomi composti dell'ammoniaca, dell'idrogeno fosforato, e dell'idrogeno arsenicale rappresentati dalle formule  $N_2H_6 = NH_3$ ,  $P_2H_6 = PH_3$ ,  $As_2H_6 = AsH_3$ , essendo tali volumi  $\frac{3}{3} = \frac{4}{6}$  del volume dell'idrogeno contenutovi=6. Eguali a 4 erano anche i volumi degli atomi degli acidi cloridrico, bromidrico, jodidrico espressi dalle formule  $H_2Cl_2 = HCl$ ,  $H_2Br_2 = HBr$ ,  $HJ_2 = HJ$ , poiché tali volumi erano due volte quelli dell'idrogeno contenutovi.

Avendo Berzelius preferito per il dentossido d'azoto la formola  $N_2O_2$  ( $NO_2$ ) a quella più semplice NO, affinchè gli atomi di tutti i composti dell'azoto e dell'ossigeno contenessero egual quantità di radicale e non fosse fatta eccezione alla regola dell'atomo doppio  $N_3$ ; ne venne che mentre l'atomo del protossido di azoto  $N_2O(=NO)$  occupava 2 volumi (cioè il volume dell'azoto), il dentossido  $N_2O_2$  occupava 4 volumi, (cioè la somma dei volumi componenti). Messo ciò in raffronto al partito che il Dalton volea cavare dai pesi specifici gassosi dei composti ossigenati dell'azoto per dedurne i rispettivi pesi atomici e la loro relativa costituzione (yedi p. 397), il lettore si accorgerà con meraviglia che il Dalton si avvicinò qualche volta più del Berzelius alle attuali vedute.

Questo fatto di essere i volumi gassosi del più gran numero de-

gli atomi composti 2, o 4 non pare abbia fatto nella mente di Berzelius alcuna impressione, e però non capì neppure perchè si dovesse trovare ripugnanza ad accettare per il cloruro di silicio la formula  $SiCl_6 = SGl_3$  corrispondente a quella della silice  $SiO_3$ , sol perchè esprimeva un'atomo occupante 3 volumi, (metà del volume del cloro contenutovi).

Pensando al risultato che gli atomi composti anche quelli dello stesso ordine come  $H_2S \in H_2Cl_2$  occupano volumi diversi, che il più delle volte stanno tra loro come 1 : 2 e con quello dell'ossigeno come 1 : 2 o 1 : 4, non veniva spontanea la dimanda: perchè non può ammettersi che avvenga altrettanto nei corpi semplici, cioè che gli atomi dell'idrogeno, dell'azoto, del cloro, occupino un volume doppio dell'atomo dell'ossigeno?

Ammettendo ciò, gli atomi doppii diventavano un vero unico atomo chimico. Questo fu fatto da Gmelin e da coloro che usarono gli equivalenti : fu in fondo un ritorno alle idee di Dalton modificate soltanto coll'accettazione della legge di Gay-Lussac espressa col dire che gli atomi dei corpi semplici e composti occupano un volume o eguale o moltiplo intero di quello dell'ossigeno. Ma gli atomi doppii di alcuni ossiacidi anidri nati per la considerazione dei volumi relativi degli elementi, si appoggiarono poi più solidamente sui calorici specifici e sull'isomorfismo, come ho già cennato, e come svilupperò esponendo le fasi di quella parte del sistema di Berzelius, riguardante i pesi atomici dei metalli e le formule dei loro ossidi.

## Dell'alcool amílico e dell'acido caproico normali

## per A. LIEBEN e A. BOSSI. (i)

Abbiamo descritto in memorie precedenti come dall'acido butirico di fermentazione si prepara l'alcool butilico normale e per mezzo di quest'ultimo l'acido valerico. Quest'acido ci servì come punto di partenza per la preparazione dell'alcool amilico normale. Il valerato calcico normale mescolato con formiato calcico venne sottomesso a distillazione secca a piccole porzioni (10 gr. per volta) nel modo che abbiamo descritto a proposito dell'alcool butilico. Il di-

(1) Un breve annunzio dei risultati qui descritti si trova nei compt. rend. LXXI, 369 (1870).

1

stillato ottenuto era formato per più della metà di aldeide valerica, la quale bolle a circa 102° e si può separare dalle sostanze pirogeniche mene volatili che l'accompagnano per mezzo della distillazione frazionata. Essa richiede un eccesso considerevole d'acqua per sciogliersi, possiede un odore simile a quello del valerale ordinario e produce col bisolfito sodico un composto cristallino.

Per trasformare l'aldeide nell'alcool corrispondente si mise con 30 parti d'acqua che non bastarono per scioglierla completamente e si trattò il miscuglio con amalgama di sodio e acido solforico diluito nel modo indicato per l'alcool butilico normale. L'alcool amilico greggio così preparato venne seccato con calce e depurato per mezzo della distillazione frazionata. La quantità di prodotto ottenuta fu assai soddisfacente.

# ALCOOL AMILICO.

Facendo prima digerire e distillando poscia quest'alcool successivamente con calce, barite e sodio, lo si ottenne completamente scevro d'acqua. La sua analisi condusse alla formula  $C_5H_{12}O$ .

 $0^{gr}$ ,2226 di sostanza diedero  $0^{gr}$ ,5585 di CO<sub>2</sub> e  $0^{gr}$ ,278 di H<sub>2</sub>O In 100 parti:

Trovato		Calcolato
	. '	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O
		·
Carbonio	68,42	68,18
Idrogeno	13,88	13,64
Ossigeno		18,18

L'alcool amilico normale è un liquido scolorito di odore simile a quello dell'alcool amilico di fermentazione. Il suo punto di ebollizione venne trovato in due determinazioni, in una delle quali tutta la colonna del termometro era immersa nel vapore, e nell'altra la correzione per la colonna sporgente ascendeva a 1°,7, a 187° sotto la pressione ridotta a 0° di mm. 740; esso è quindi notevolmente superiore a quello dell'alcool amilico di fermentazione. La determinazione del peso specifico riferito ad acqua alla stessa temperatura diede i risultati seguenti:

Temperatura	0°;	20°;	40°;	99°,15;
Peso specifico	0,8296;	0,8168;	0,8065;	0,7835.

In quest'ultima determinazione il densimetro si trovara immerso nel vapore d'acqua bollente sotto la press. rid. a  $\theta^o$  di mm.737,3, cioè 99°,13. **3**16

All'ossidazione l'alcool amilico normale fornisce l'acido valerico. Un poco d'alcool amilico chiuso in un tubo con soluzione satura di bicromato potassico e con acido solforico, cominciò già ad agire a temperatura ordinaria con sviluppo di calore e si completò poscia la reazione scaldando a 85°. Aperto il tubo si distillò, si saturò il liquido ottenuto con carbonato d'argento, che produsse un sale bianco cristallino che l'analisi mostrò essere valerato argentico.

Ogr,1683 di sale d'argento secco lasciarono alla calcinazione Ogr,087 d'argento, corrispondenti a 51,69 d'argento per 100; la teoria richiede per  $AgC_5H_9O_2$  51,67 d'argento.

Non abbiamo dimostrato con esperienze apposite se l'acido formatosi per l'ossidazione dell'alcool amilico normale fosse l'acido valerico normale, identico cioè a quello da cui era stato ottenuto l'alcool; tuttavia crediamo che questo avvenga, tenendo conto delle osservazioni da noi fatte sugli altri alcooli normali.

## CLORURO D'AMILE.

Per preparare quest'etere si saturò l'alcool amilico normale con gas acido cloridrico, vi si aggiunse ancora acido cloridrico acquoso fumante e si scaldò il miscuglio in tubi chiusi per due giorni da prima a 80° e poscia man mano fino a 110°. Si separarono i due strati formati che non cambiavano più di rapporto, si lavò il prodotto dapprima con acido cloridrico fumante per sbarazzarlo dall' alcool amilico che per caso potesse ancora contenere; poi con acqua alcalina ed acqua pura, si seccò sul cloruro di calcio e si ottenne finalmente puro colla distillazione frazionata.

La sua analisi condusse alla formula del cloruro d'amile  $C_5H_{44}Cl$ .

Ogr,29 di sostanza diedero Ogr,5965 di  $CO_2$  e Ogr,271 di H<sub>2</sub>O In 100 parti:

Trova	to	Calcolato C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Cl
		• ~~
Carbonio	56,10	56,33
Idrogeno	13,38	10,33
Cloro		33,34

Il cloruro d'amile bolle a 106°, 6 sotto la press. rid. a 0° di

mm. 739,8 (il termometro tutto immerso nel vapore) Si trovò pel peso specifico relativamente ad acqua alla stessa temperatura:

Temperatura	0°;	20°;	<b>40°;</b>
Peso specifico	0,9013;	0,8834;	0,868.

# RROMURO D'AMILE.

Lo si ottenne come il cloruro saturando l'alcool amilico con gas acido bromidrico e scaldandolo in tubi chiusi dopo avervi aggiunto ancora dell'acido acquoso concentrato.

La seguente analisi mostra che il prodotto così ottenuto, depurato colla distillazione, era del bromuro d'amile puro  $C_3H_{44}Br$ .

 $O_{gr}$ ,3285 di sostanza diedero  $O_{gr}$ ,479 di  $CO_{2}$  e  $O_{gr}$ ,220 di  $H_{2}O_{.}$  In 100 parti:

Trovato		Calcolato	
		C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Br	
		$\sim$	
Carbonio	39,76	39,73	
Idrogeno	7,44	7,28	
Bromo		52.99	

Il punto d'ebollizione del bromuro d'amile si trova a  $128^{\circ}$ ,7 alla pressione rid. a 0° di mm. 739,4. (La correzione per la colonna del termometro sporgente era di  $1^{\circ}$ ,15). Il peso specifico riferito ad acqua alla stessa temperatura venne trovato come segue:

Temperatura	0°;	20°;	40°;
Peso specifico	1,246;	1,2234;	1,2044.

# IODURO D'AMILE.

Il ioduro venne preparato dal cloruro d'amile adoperando il metodo indicato da uno di noi per la trasformazione dei cloruri in ioduri (1).

L'analisi del prodotto lavato, seccato e depurato colla distillazione frazionata, diede cifre, che vanno d'accordo colla formula del ioduro d'amile  $C_5H_{44}I$ .

(1) Giornale di scienze naturali ed economiche. V. (Palermo).

41

318

Ogr,3747 diedero Ogr,4185 di CO<sub>2</sub> e Ogr,1895 di H<sub>2</sub>O. In 100 parti:

Trovato		Calcolato	
		C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> I	
		$\sim$	
Carbonio	30,46	30,30	
Idrogeno	<b>5,62</b>	5,55	
Iodo		64,15	

Il punto d'ebollizione venne trovato a  $155^{\circ}$ ,4 sotto la press. rid. a 0° di mm. 739,3. (La correzione per la colonna sporgente del termometro ammontava a  $2^{\circ}$ ,3). La determinazione del peso specifico per rapporto ad acqua alla stessa temperatura diede le cifre seguenti:

Temperatura	0°;	20°;	<b>40°;</b>
Peso specifico	1,5435;	1,5174;	1,4961.

# ACETATO D'AMILE.

In un palloncino raffreddato, messo in comunicazione con un apparecchio a distillazione a ricadere, s'introdusse ioduro d'amile normale con acetato d'argento umettato con acido acetico glaciale; dopo qualche tempo già a temperatura ordinaria si manifestò una reazione energica; ma per essere sicuri che la reazione fosse completa si scaldò il palloncino in guisa da mantenere il liquido contenutovi ad una lenta ebollizione. In seguito si distillò ed il prodotto venne neutralizzato con potassa, lavato con acqua e seccato sul cloruro di calcio. Da 29 gr. di ioduro d'amile si ottennero 18 gr. d'acetato invece di 19 gr. quantità teorica.

L'etere depurato colla distillazione frazionata diede all'analisi dei numeri che vanno d'accordo colla formula dell'acetato d'amile

C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.

Osr,2955 diedero Osr,6975 di  $CO_2$  e Osr,285 di  $H_2O$ . In 100 parti:

Trovato		Calcolato C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
Carbonio	64,37	64,61
Idrogeno	10,72	10,77
Ossigeno		24,62

Digitized by Google

L'acetato d'amile normale bolle a  $148^{\circ}$ ,4 sotto la press. rid. a  $0^{\circ}$  di mm. 737 (ammontando a  $0^{\circ}$ ,75 la correzione per la colonna sporgente del termometro). Il suo peso specifico relativo ad acqua alla stessa temperatura si trovò:

Temperatura	0°;	20°;	<b>40</b> °;
Peso specifico	0,8963;	0,8792;	0,8645.

## ACIDO CAPROICO NORMALE.

Ci siamo serviti sia del bromuro sia del ioduro d'amile normali per preparare il cianuro e in seguito l'acido caproico normale. Per questo scopo il bromuro o ioduro con eccesso di cianuro potassico e con alcool a  $85^{\circ}$ , venne scaldato per due giorni in tubi chiusi a 105°. Si decantò poscia la soluzione alcoolica dal residuo, che venne spremuto e lavato con un po' d'alcool e si distillò a secchezza. S'introdusse nel distillato della potassa in polvere e si fece bollire in un apparecchio a ricadere finchè cessò lo sviluppo d'ammoniaca. Distillato in seguito l'alcool, si aggiunse al residuo acqua e tant' acido solforico che quasi bastasse a neutralizzarlo; il solfato potassico che si precipitò venne spremuto e lavato con acqua ed il filtrato alcalino concentrato venne scompesto con acido solforico. L'acido caproico normale si separò sotto forma di uno strato oleoso, che lavato con acqua e distillato, risultò essere un prodotto puro con punto d'ebollizione quasi costante.

La sua analisi condusse alla formula  $C_6H_{42}O_2$ 

Ogr,2474 di sostanza diedero Ogr,5625 di  $CO_2$  e Ogr,229 di H<sub>2</sub>O. In 100 parti:

Trovato		Calcolato C <sub>6</sub> H <sub>49</sub> O <sub>9</sub>
Carbonio	<b>62,01</b>	62,07
Idrogeno	10,28	10,34
Ossigeno		27,59

L'acido caproico normale è un liquido scolorito che non si mischia coll'acqua, ha un odore più debole e un poco meno spiacevole di quello dell'acido caproico ordinario ed un sapore fortemente acido (1).

(1) Per uno spiacevole accidente questa determinazione non si potè fare con lo stesso termometro con cui furono fatte tutte le altre determinazioni citate in que-

Digitized by Google

Il suo punto d'ebollizione sotto la press. ridotta a 0° di mm. 738,5, fu trovato 204°,5 fino a 205° (la correzione per la colonna termometrica sporgente ascendeva a 5°, 8). Il suo peso specifico ridotto ad acqua alla stessa temperatura fu trovato come segue:

Temperatura	0°;	20°;	<b>4</b> 0°;	99°,1
Peso specifico	0,9449;	0,9294;	0,9172	0,8947

Il densimetro in questa determinazione si trovò nel vapor d'acqua bollente sotto la pressione ridotta a  $0^{\circ}$  di 736,6, lo che corrisponde a 99,1.

Ci proponiamo ancora di preparare dei sali e degli eteri di quest'acido.

La costituzione dell'alcool amilico qui descritto risulta con tanta probabilità dal metodo seguito per prepararlo, che non si esiterà a riguardarlo siccome l'alcool amilico primario normale fin ora sconosciuto, a cui appartiene la formola razionale CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH. Questa conclusione è tanto più sicura in guanto che le nostre ricerche precedenti sugli alcooli butilico e propilico normali, hanno dimostrato che in questo modo di preparazione non avviene trasposizione d'atomi, e che quindi, partendo dall'acido normale si ottiene l'aldeide e l'alcool normale. Essa viene inoltre corroborata dalla considerazione delle proprietà dell'alcool descritto, le quali corrispondono a quelle che debbono aspettarsi per l'alcool normale. Conviene rilevare in questo riguardo che i punti d'ebollizione tanto dell'aldeide quanto dell'alcool e dei suoi derivati sono più elevati di quelli di tutti i composti isomeri fin ora conosciuti ed in particolare che sono più elevati dei punti d'ebollizione dei composti corrispondenti preparati coll'alcool amilico di fermentazione, i quali d'altronde offrono molta somiglianza con quelli qui descritti.

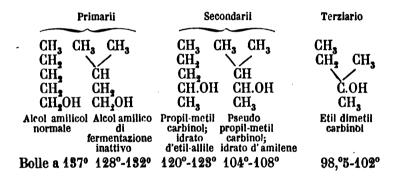
Come è noto l'alcool amilico di fermentazione suol essere un miscuglio di due modificazioni isomere, l'una otticamente attiva e l'altra inattiva, cui per ora non si sa con certezza se si distinguano

sta memoria e in quelle precedenti. Si usò però un termometro calibrato e l'indicazione su riferita è stata corretta per la calibrazione e per lo spostamento dei punti fondamentali.

Una determinazione del punto d'ebollizione d'un acido caproico preparato dall'alcool amilico ordinario, cioè dal cianuro d'amile e che mostrava un assai debole potere rotatorio, eseguita collo stesso termometro diede 199°,7 sotto la press. rid. a 0° di 732 (la correzione per la colonna sporgente del termometro era di 4°,5).

320

solo per il loro diverso modo di comportarsi colla luce polarizzata, o se si distinguano pure per costituzione chimica differente. Quest'ultima supposizione è assai probabile. La costituzione dell'alcool amilico inattivo si può desumere da quella dell'acido valerico che gli corrisponde stabilita da Erlenmeyer e da Frankland e Duppa. Manchiamo di dati sicuri per determinare quella dell'alcool attivo, se pur è differente dall'altra. Secondo Schorlemmer l'alcool amilico preparato da  $C_5H_{12}$  (estratto dal petrolio) sarebbe identico con quello di fermentazione (1). Oltre ciò fra gli alcooli isomeri conosciamo ancora l'idrato di amilene e l'idrato di etil-allile di Wurtz, il metil-propilcarbinol, preparato da Friedel col metil-butirile, il quale molto probabilmente, come anche Friedel l'ha sospettato, è identico coll'idrato d'etil-allile, e finalmente l'etil-dimetilcarbinol di Popoff. La costituzione dei citati alcooli amilici isomeri finora conosciuti può ésprimersi con molta probabilità colle seguenti formole razionali:



Analogamente a quello che si osserva per gli alcooli butilici isomeri, i punti d'ebollizione crescono dall'alcool terziario al primario normale, il quale ha il punto d'ebollizione più elevato. Alla cognizione completa degli alcooli amilici isomeri che l'odierna teoria ci lascia prevedere, mancano due alcooli primarii ed uno secondario.

La costituzione dell'acido caproico qui descritto si deduce con certezza da quella dell'alcool amilico che ha servito a prepararlo,

(4) Questa osservazioue dalla quale risulta per l'idruro d'amile del petrolio la formula razionale CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> rende alquanto probabile che anche i carburi d'idrogeno CH<sub>2</sub>

CHR

 $CnH_{2n+2}$  superiori del petrolio contengono il gruppo  $CH(CH_3)_2$  e quindi che non possono dare alcooli normali.

e se questo è l'alcool normale, come non ne dubitiamo, ne segue necessariamente esser l'acido da esso ottenuto l'acido caproico normale al quale conviene la formula  $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CO.OH$ .

## Intorno alla monografia delle acque minerali delle Provincie venete.

# Nota del prof. G. BIZIO.

Il Reale Istituto veneto delle scienze promosse, alcuni anni fa, ed attud una monografia delle più importanti acque minerali di queste provincie, la quale non fosse limitata alla sola analisi chimica, ma si estendesse eziandio ad un ampio studio geologico atto a rischiarare l'origine delle acque stesse, aggiuntevi inoltre tutte quelle nozioni fisiche e bibliografiche, che rendessero il più completo possibile la storia di quelle sorgenti.

La Commissione, a tal uopo nominata, deliberò di occuparsi partitamente delle singole acque, secondo la provincia cui appartenevano, e stabilì d'incominciare da quella di Vicenza. In essa esistono infatti le rinomate fonti di Renaro, di ciascuna delle quali (e precisamente della *Regia*, della così detta *Amara*, della *Lorgna*, di quella del *Capitello*, del *Franco*, e della *Giuliana*) furono instituite le analisi stampate negli Atti dell'Istituto veneto sino dal 1863, e che trovansi inoltre raccolte in una pubblicazione a parte, sotto il sopracitato titolo di *Monografia delle acque minerali* ecc.

Poscia continuando sempre colla provincia di Vicénza, si pubblicò nel 1864 l'analisi dell'acqua minerale di Civillina, e nel 1868 quella della fonte dei Vegri in Valdagne, e l'altra di Staro. Per ultimo vide la luce, nel 1869, l'analisi dell'acqua di Torrebelvicino, colla quale andava a chiudersi il lavoro di quelle sorgenti del suolo Vicentino ch'eransi designate agli studii della Commissione.

Si passò allora ad occuparsi delle importanti fonti dei colli Euganei nella provincia di Padova, intorno alle quali fu già dai miei colleghi (i professori Pazienti e Pirona) presentato il rispettivo lavoro bibliografico e geologico. Ora, appartenendo io pure alla Commissione e spettando anzi a me il lungo, nè per cento ameno, lavoro dell'analisi chimica, presentai al Reale Istituto, nella sua adunanza del giorno 23 del corrente mese di aprile, le analisi delle tre acque solforate fredde di Monte Ortone, di S. Daniele, e della Costa di Arquà, le quali, a modo delle precedenti, saranno pubblicate dallo stesso Istituto, ed alle quali seguirà poi a suo tempo il lavoro relativo alle fonti termali. Qui frattanto riporto il prospetto delle sostanze determinate quantitativamente in parti mille di ciascuna delle mentovate tre acque:

	Fonte nuova di Monte Ortone	S. Daniele	Costa di Arquà od Acqua Raineriana
Idrogeno solforato Acido carbonico del bi-	0,04642	0,01128	0,03873
carbonato di calcio	0,16104	0,12458	0,16649
Carbonato di calcio	0,36599	0,28314	0 <b>,3</b> 7840
Solfato di calcio	· 0 <b>,3</b> 78 <b>47</b>	0,25821	0,03472
• di sodio	0,48191	0,19365	0,16284
Cloruro di sodio	1,79924	1,12408	0,68491
• di potassio	0,11230	0,06343	0,03996
• di litio	0,00062	0,00050	0,00031
<ul> <li>di magnesio</li> </ul>	0,28141	0,17552	0,08303
Ossido ferroso ed allu-	-		
mina	0,00385	0,00215	0,00137
Acido silicico	0,03803	0,02681	0,01972
Materia organica 🛨 .	0,05488	0,03439	0,03880
Materie fisse calcolate	3,51670	2,16188	1,44406
» 'trovate	3,59860	2,21010	1,45150

Venezia 23 Aprile 1871.

### Potere assorbente del Fosforo rosso.

#### Nota di FAUSTO SESTINI.

Preparando il ioduro d'etile tanto col processo di Frankland, quanto con quello di E. Kopp, si ha un residuo solido rosso bruno in qualche parte, aranciato in qualche altra, che fu da Schrötter riconosciuto come fosforo rosso. Io ho avuto più volte occasione di esaminare con molta attenzione questo residuo della fabbricazione del ioduro etilico; e se non mi ha sorpreso punto di trovare in esso del fosforo bianco, e del iodio, ed anche tracce di acido fosforico, perchè altri sperimentatori (Brodie e Er in specie) ne avevano prima di me riconosciuta la presenza, mi ha però recato non poca meraviglia notare la tenacità con cui il fosforo rosso ritiene tali sostanze, in modo speciale il iodio a segno tale che i migliori solventi non valgono qualche volta, e sempre stentano a torglierglieli.

Il residuo sopraricordato, sottoposto per 8 volte di seguito al trattamento dell'etere bollente, viene intieramente privato del fosforo bianco: ma ciò che rimane indietro trattato con lissivia alcalina calda si trasforma in una materia nera, come fu appunto il fosforo rosso, dando origine a gas idrogeno fosforato; mentre nel liquido rimane molto iodio, che si riconosce con la colla d'amido e l'acido azotico.

Un campione di fosforo rosso, ottenuto nel modo ora descritto, e perciò affatto insolubile nell'etere, conteneva 3, 369 per cento di iodio; sebbene prima di trattarlo con l'etere lo avessi tenuto per 15 giorni sotto l'acqua. Io non so spiegare questo e molti altri consimili fatti che ho potuto constatare, altro che ammettendo che il fosforo rosso sia dotato di potere assorbente come il carbone ed altri corpi allo stato poroso; oppure che esso sia capace di esercitare una forte aderenza chimica simile a quella che la resina del belzoino dispiega inverso l'acido benzoico ottenuto per sublimazione.

Cotale maniera di vedere è appoggiata dall'osservazione fatta già da Brodie (Chem. Soc. Qu, I. 5, 289), secondo la quale una miscela di fosforo rosso e di iodio può distillarsi senza alterazione; in seguito alla qual cosa lo stesso chimico ammette che l'iodio vi esiste unito al fosforo allo stato di ioduro.

Mi è stato anzi facile constatare che il fosforo rosso toglie il di ioduro di fosforo al solfuro di carbonio, nel quale è molto solubile, come da alcune speciali esperienze sarei portato ad ammettere che assorbe anche il fosforo ordinario e l'acido fosforico.

Ma dell'aderenza chimica che il fosforo rosso è capace di esercitare inverso i metalloidi ne ebbi un altra prova cercando di privare il residuo rosso della preparazione dell'ioduro d'etile dal fosforo bianco per mezzo del solfuro carbonico, che meglio mi pareva dovesse servire all'uopo dell'etere prima adoperato: ma saggiando il fosforo rosso che per tal modo io credeva di avere ottenuto più puro lo trovai inquinato da solfo, o da un composto solfureo. Di fatti trattando lo stesso fosforo rosso con soluzione di potassa bollente, trovai nel liquido alcalino oltre l'iodio, anche dello solfo allo stato di solfuro; il quale non. poteva provenire che dal solfuro carbonico. Io ritengo come cosa molto probabile che il solfuro di carbonio bollendo a contatto del fosforo rosso subisca un principio di scomposizione, e produca una sostanza solforata che resta aderente al fosforo stesso.—Non debbo trascurare di avvertire che il fosforo rosso che ho adoperato nelle semplici esperienze che ora descriverò era stato preso dal commercio e per levigazione con acqua stillata separato dal fosforo rosso polveroso (fosforo arancione?) e perciò leggerissimo e dall'acido del fosforo, dai quali è sempre accompagnato; ed era stato inoltre privato per mezzo dell'etere da ogni traccia di fosforo ordinario.

Per mettere in evidenza e dimostrare in specie in un corso pubblico il potere assorbente che ha il fosforo rosso per il iodio, consiglio di fare la seguente esperienza che è oltre ogni dire persuadente e facile. Si prenda un tubo d'assaggio piuttosto lungo, vi si pongano 30c.c. di solfuro di carbonio leggermente colorato in rosso violaceo con una piccola quantità di iodio; poi vi si unisca 6 o 8 gr. di fosforo rosso, prima lavato con acqua e con etere, e si agiti vivamente: in pochi istanti il solfuro di carbonio resterà scolorato affatto.

In 100 c.c. di solfuro di carbonio ho sciolto 1 gr. di iodio, ho rinchiuso la soluzione in un vaso con tappo smerigliato e dopo avervi unito 10 gr, di fosforo rosso ho agitato spesso: scorse 24 ore di contatto ho esaminato che cosa fosse avvenuto. Prima di tutto avvertirò che la soluzione di iodio appena fu a contatto del fosforo rosso cangiò di coloramento; il suo bel colore rosso-violaceo voltò al rosso giallastro, che a poco apoco andò diminuendo d'intensità; sicchè il giorno dopo il liquido si presentava colorato di giallo rossastro molto pallido —Allora filtrai il liquido, che dava fumi bianchi, e mi accorsi che erasi formata piccola quantità di ioduro di fosforo; ma mi occupai in special modo del fosforo rosso che per la massima parte era rimasta indietro. Perciò lo raccolsi, lo lavai rapidamente sul filtro con solfuro di carbonio fino a che questo solvente si colorì.

Il fosforo rosso per tal modo trattato venne esaminato con una lente d'ingrandimento, con la quale non si potè notare alcun cambiamento fisico; ma sebbene non cedesse più iodio libero al solfuro carbonico, esso conteneva di questo alogeno, che aveva assorbito alla soluzione con la quale era prima stato a contatto. Di fatti trat-

42

tato con acqua ticpida, somministrò un liquido nel quale con la colla d'amido, e qualche goccia di acido azotico si manifestò la bella colorazione caratteristica dell'iodio.

Come il fosforo rosso toglie il iodio ed altri corpi inorganici ai loro migliori solventi, così esso esercita il proprio *potere assorbente* anche inverso alcune sostanze organiche. Si agiti vivamente 2 o 3 gr. di tal varietà di fosforo con 10 c:c: di una soluzione etcrea di rosso d'anilina (preparata con 0gr.5 di rosso d'anilina del commercio e 100 c:c: di etere) ed in 10 o 15 minuti il liquido sarà del tutto o quasi del tutto scolorato.

Il rosso d'anilina non viene nè scomposto, nè in alcun modo alterato dal fosforo rosso, ma semplicemente assorbito; ed in vero se si raccoglie il fosforo rosso che si trova al fondo del liquido etereo, e si lava con alcool. ripassando più volte l'alcool sul filtro a poco a poco quest'ultimo solvente può riprendere la sostanza rossa e colorarsi in modo assai manifesto.

Non credo poi affatto inutile ricordare che il fosforo rosso, dalla più parte dei trattatisti si dà come un corpo inattivo, e capace di restare lungo tempo inalterato a contatto dell'aria, sebbene da molti anni Personne (Compt. Rend. 45, 113) abbia fatto conoscere che l'umidità dell'aria atmosferica lo fa assai facilmente acidificare. Il chiarissimo prof. Luigi Guerri di Firenze alcuni anni or sono (Sperimentale, settembre 1864) prese a studiare i prodotti acidi che si formano nella ossidazione del fosforo rosso; ma a quanto pare il suo lavoro essendo stato inscrito in un giornale che non è letto all'estero, non venne ancora a notizia dei chimici forestieri, e non fu apprezzato come meritava.

Egli notò sopratutto che il fosforo rosso assorbe lentamente l'ossigeno dell'aria alla temperatura ordinaria convertendosi in acido fosforoso e metafosforico, e che tanto dall'acido azotico diluito, quanto dal cloro (nelle condizioni necessarie) viene trasformato in acido metafosforico. Quindi ne concluse che l'acido fosforico anidro deve chiamarsi acido metafosforico anidro.

Il ciel mi guardi dalla presunzione di dare consigli all'illustre prof. fiorentino, che mi pregio avere avuto per maestro; ma pel bene della scienza debbo sperare che specialmente in seguito alla scoperta del *fosforo cristallizzato metallico di Hittorf*. Egli voglia estendere le sue ricerche anche a questa ultima specie di fosforo.

Dal Laboratorio Chimico del R. Istituto Tecnico di Udine, Aprile 1871.

#### Notizie di cristallografia.

A. SCHRAUF—Atlante delle forme cristalline del regno minerale, 2° fasc. Tav. XI-XX. Vienna 1871, 4° gr.

Il primo fascicolo di questa importante opera, nella quale l'autore si propone di riunire tutte le forme cristalline o da altri o da lui stesso osservate sui varii minerali, vide la luce fino dal 1865, ma circostanze indipendenti dalla volontà e dell'autore e dell'editore impedirono finora la continuazione della vasta impresa. Speriamo che d'or innanzi le dispense si seguiranno ad intervalli meno lunghi e che l'intero Atlante di 20 fascicoli fra non molti anni sarà nelle moni dei cristallografi e mineralisti, i quali vi troveranno ricca fonte di nuove osservazioni e potente aiuto per ulteriori indagini. Il secondo numero, reso testè di pubblica ragione e splendidamente eseguito per cura dell'editore, si riferisce alle forme dei seguenti minerali: 1º) Anglesite (solfato di piombo) di cui si raffigurano non meno di 75 combinazioni. L'autore però, indottovi da ragioni ottiche, cambia il modo d'orientazione seguito da V.v. Lang nella sua stupenda monografia (1), prendendo per 110 (31) la forma 101 (0) del Miller.-2°) Anidrite con 5 forme.-3°) Anortite con 48 forme provenienti dal Vesuvio, luvenas, Finlandia e Santorino, ed orientate in modo analogo a quello adottato per la Albite.-4°) Antimonio, il quale presenta le forme 100, 211, 110, 111, 111, 101, ed interessanti aggruppamenti di cristalli in numero di 2, 4 o 6 a modo di gemini regolarmente riuniti. - 5°) Antimonite con 19 combinazioni, per le quali si segue la notazione adoitata dal Krenner nella sua monografia (2). – 6°) Apatite con 36 combinazioni e 6 nuove forme cui abbiamo accennato nella Cazzetta chimica fascicolo 3º Marzo 1871, p. 183.-7°) Afanesite. L'autore preferisce tal nome a quello di Clinoclasio nonstante la non dubbia priorità di quest'ultimo.

J. MARTIUS-MATZDORFF-Die Elemente der Krystallographie mit stereoskopischer Darstellung der Krystallformen. Elementi di Cristallografia con figure stereoscopiche. Braunschweig 1871, 8°.

Chiunque siasi occupato dello studio e dell'insegnamento della cristallografia non può non essersi accorto delle grandi difficoltà che la mente del principiante incontra nel tentare di farsi un giusto e preciso concetto di una gualsiasi forma cristallina. Onde rimediare a questo grave inconveniente, s' inventarono i modelli cristallografici, i quali appieno basterebbero allo intento se il loro elevato prezzo non superasse di gran lunga i mezzi delle immensa maggioranza degli studiosi. I quali perciò finora dovevano limitarsi ad apprendere la cristallografia sui trattati adorni di disegni eseguiti secondo le regole della prospettiva parallela. Ma tali disegni, essendo semplici projezioni sopra un sol piano, non s'intendono guari se non da chi sia già alguanto iniziato allo studio della scienza. Egli è per i motivi sovraesposti, che l'autore del trattatello in discorso, a parer nostro, ha ben meritato di tutti gli studiosi di cristallografia, sostituendo ai soliti disegni figure stereoscopiche, le quali, se non potranno interamente rimpiazzare i modelli in legno ecc. certamente renderanno assai meno difficile l'introduzione alla cristallografia. Raccomandiamo il libro del Martius-Matzdorff sovrattutto ai giovani chimici, i quali, senza voler istituire ricerche cristallografiche speciali, pure amerebbero conoscere almeno le leggi generali di cristallografia e le forme più abituali e caratteristiche delle sostanze che giornalmente passano per le loro mani; e tanto più lo raccomandiamo, inquantochè il testo affatto elementare ed il tenue (avuto riguardo alle difficoltà speciali della esecuzione di figure stereoscopiche) prezzo di circa 10 lire, compreso un semplicissimo stereoscopio, lo mette alla portata di tutti.

- (1) Sitzungsberichte der Kais. Akad. zu Wien. Vol. 36, 1859, 8° p. 241 ecc.
- (2) Loc. cit. Vol. 51, 1863, 8° p. 436 ecc.

F. HESSENBERG-Mineralogische Notizen N. 10. Trankfurt a Main. 1871, 4° (estratto dalle Abhandlungen der Senchenbergischen naturforsch. Gesellschaft vol. VIII).

In questa nona continuazione delle preziose indagini dello autore sotto il modesto titolo di • Notizie minerologiche • pubblicate, troviamo una elaboratissima memoria sulle forme cristalline della *Anidrite* minerale, nonostante la sua frequenza, finora assai imperfettamente studiato e conosciuto sotto l'aspetto cristallografico, massime a motivo della difficoltà di procurarsene cristalli bene sviluppati e di distinguere con certezza l'una dall'altra le tre sfaldature tra loro normali e quasi allo stesso grado perfetto. Non potendo in questo luogo entrare in maggiori dettagli, ci limitiamo ad indicare per sommi capi i principali risultamenti call'autore ottenuti:

**1.º** I cristalli di Anidrite si orientano, seguendo l'esempio di Grailich e v. Lang, in modo che l'asse verticale c è il maggior asse cristallografico e contemporaneamente l'asse di massima elasticità ottica, l'asse orizzontalo a, diretto da destra a sinistra, il minor asse cristallografico ed asse di minima elasticità, e finalmente l'asse orizzontale b, diretto verso l'osservatore, l'asse cristallografico di media lunghezza e l'asse di media elasticità ottica.

2.º Ciò posto, la sfaldatura più perfetta (I) ha luogo secondo la base 001, quella di media perfezione (II) secondo 010, e la terza (III) secondo 100. Per la distinzione di tali sfaldature l'autore indica parecchi mezzi atti ad ottenere lo scopo anche senza ricorrere ad osservazioni ottiche.

3.º Da esatte misure istituite sovra cristalli geminati di Berchtesgaden e Santorino risultano le costanti cristallografiche:

#### a : b : c :: 0,8925342 : 0,999203 : 1.

4.º Le forme semplici ora conosciute sono (quelle nuove dall'autore scoperte ed ora per la prima volta descritte sono segnate con \*):

001 sfaldatura I.

010 sfaldatura II.

100 sfaldatura III.

011 indicata dal Miller.

012 \* piano di geminazione e di separazione su cristalli di Santorino.

103° su cristalli di Stassfurth.

104	•	•	•	Berchtes	gaden.
103 *			,	id.	e Stassfurth.
103 .					id.
<b>2</b> 03 *		,	,	id.	<b>`</b>
405 *			,	id.	
401			,	Aussee,	Berchtesgaden e Stassfurth.
<b>4</b> 03 *				Berchtes	gaden.
201*	,	<b>.</b>	,	id,	
502 *	•	,	,	id.	
111	,	,		Ausse	е.
121			,	id.	
131	,	,	,	id.	
orme	alm	ianto	incert	e ma nr	ohahili sono:

Forme alguanto incerte ma probabili sono:

708)

706 su cristalli di Andreasberg descritti d. Hausmann. 067 )

5.º Esistono gemini di Anidrite formati secondo due leggi diverse:

I cristalli geminati di Berchtesgalen, a giustaposizione in cui asse di geminazione è la normale a 401. I gemini di Santorino a giustaposizione in cui asse di geminazione è la normale a 012, forma non ancora osservata esternamente sui cristalli di Anidrite.

6.º Benchè vi sia qualche analogia nel valore degli angoli diedri dei cristalli di Anidrite e di Baritina e Celestina, pure il preteso isomorfismo di questi tre minerali non esiste realmente, massime a motivo della sfaldatura tutt'affatto differente della Anidrite. Mentre cioè nella Baritina e Celestina le 3 più perfette sfaldature sono parallele alle facce delle forme 001 e 110, nella Anidrite invece s'incontrano tutte ad angoli retti essendo parallele a 001. 010 e 100.

Oltre alla Anidrite il *Hessenberg*, nello stesso numero delle sue · Notizie mineralogiche · descrive bei cristalli geminati di *Gesso* provenienti da uno strato del terreno terziario di Wasenweiler sulle falde del Kaiserstuhl nel Baden. I cristalli presentano le due combinazioni: 111, 010, 011, 509,  $\overline{2}34$  e 103, 010, 023,  $\overline{5}09$ ,  $\overline{2}34$ , ed ubbidiscono alla già nota legge in cui asse di geminazione è la normale a 101.

Fra le forme suddette non furono ancora osservate 103, 234 e 023; 509 fu descritta dallo stesso autore, alcuni anni fa, su cristalli di Gesso provenienti da Girgenti.

Al 3º articolo si fa menzione di cristalli di *Calcare* di Bleiberg in Carinzia, su i quali si osserva la combinazione 557, 100, 17.0.2, 110, distinta per le due rarissime forme 557 e 17.0.2.

In un ultimo paragrafo l'autore riprende lo studio di un cristallo di *Perotoskite* del Tirolo già altra volta da lui descritto, il quale presenta la combinazione monometrica 100, 311, 942, 432, 320; 111, eppure all'apparecchio polarizzatore svela le proprietà ottiche delle sostanze cristallizzate nel sistema dimetrico. Onde spiegare tale anomalia il *Hessenberg* propone l'ipotesi della eteromorfia della sostanza Ca Ti O<sub>3</sub>.

G. STRUEVER.

### Bivista di Chimica Tecnica.

INDICE - 1. Rosso Africano.-2. Influenza del fosforo sull'anilina.-3. Falsificazione della Cocciniglia. - 4. Falsificazione del rosso d'anilina. - 5. Nero di anilina.6. Nuova pietra artificiale di Ransome.-7. Bleu derivato dalla difenilamina.-8. Sul verde chinese Lo-Kao.-9. Sul riconoscimento dei colori sui filati e tessuti.-10. Appretto.-11. Sull' influenza della temperatura sull'elosticità del ferro.-12. Ramatura dell'ottone. - 13. Lega di ferro e manganese. - 14. Nuovo processo di esame dei metalli.-15. Impiego della paglia nella fabbricazione della carta.-16. Ramiéfibra tessile.-17. Ozokerite.-18. Limpidilà degli olii minerali.-19. Esame del petrolio.-20. Preparazione dell'ossigeno.-21. Colorazione dei lavori in cemento.22. Concorsi a premii.-23. Comunicazioni varie intorno ad argomenti di generale utililà-Nuove sostanze anticombustibili-Solfuro di cadmio nei saponi-Pastina di glicerina - Danni dei solini di carta-Carta nera per imballaggio-Cloruro di calce come desidratante.-24. Indice di recenti importanti lavori di chimica tecnica.

1.—Sotto il nome di Rosso Africano viene dall'Inghilterra una nuova sostanza che è un derivato della naftalina e può essere impiegata invece della robbia onde ottenere tinte a buon mercato. Per usarne non è necessario preparare la stoffa collo stagno. Il Rosso Africano finora si fabbrica solamente dalla ditta W. G. Thompson e Comp. di Manchester che lo vende a 1 fr. 25 c. ogni libbra inglese (di gr. 454): esso serve t anto a tingere che a stampare cotone, lana e seta. Onde ottenere un color rosa da stamperia si scioglie 1 chilg. di rosso in 3, 3 litri di acido acetico e si filtra attraverso cotone la soluzione bollente: per produrre una tinta rossa carica si aggiunge 330

ad I litro della suddetta soluzione acetica 125 gr. di amido bianco, si fa bollire, si lascia raffreddare e quindi si aggiunge al liquido freddo 2 litri della composizione fissante che indicherò più sotto: il color rosa da tintoria si produce aggiungendo alla soluzione di rosso nell'acido acetico 3, 4 o 5 parti della medesima composizione fissante. Quest' ultima si prepara facendo bollire 1 litro di acetato d'allumina, di 10° a 12º B. con 200 gr. di amido, ed aggiungendo poi alla massa 166 centim. cubi di acido acetico. Si lascia raffreddare e si aggiunge quindi al liquido freddo 1/6 di litro di una soluzione di acido arsenioso nella glicerina. Questa soluzione di acido arsenioso si prepara con 1 chilg, di acido arsenioso e 4 litri di glicerina. Con questo preparato si può stampare direttamente sopra il cotone e si dà poi il vapore per una mezz'ora. In questo modo si ottengono tinte molto vive. Che se si aggiunge al liquido colorante da 1/20 fino ad 1/30 di soluzione di fucsina in tal caso si ottengono colori che imitano completamente il rosso ed il rosa di robbia. La soluzione di fucsina a questo scopo si ottiene implegando 100 gr. di fucsina e 5,4 litri di acido acetico. Per tingere cotone con rosso africano si dà alla stoffa od al filo per mordente l'acetato d'allumina, si lasciano asciugare, poi si appendono durante una notte, si lavano quindi nell'acqua corrente e infine si immergono nel bagno colorante. Per tingere la lana non si richiede mordente. È però sempre buona cosa il far bollire la stoffa o il filato con allume e cremortartaro e il tingere poi con una soluzione alcoolica della materia co-(D. Ind. Zeit. 1871, 1835 dal • Reimann's Färber Zeitung •). lorante in discorso.

**2**.—Se si fa reagire l'ordinario fosforo sull'anilina commerciale coll'intervento del calore, si osserva che l'anilina si colora in rosso rosco ciò che dipende dalla formazione di una leggiera traccia di rosso di anilina. Secondo Stiassny questo arrossamento è dovuto alla piccola quantità d'acqua esistente in ogni anilina del commercio. Infatti se si scalda la miscela di fosforo e di anilina con una considerevole quantità di acqua si produce subito una discreta dose di rosso d'anilina. L'ossidazione dell'anilina è effettuata dalla reazione del fosforo sull'acqua aggiunta mentrecchè si forma idrogeno fosforato e l'ossigeno reso libero ossida l'anilina. Stiassny facendo reagire il fosforo sull'anilina distillata a 485° ottenne una colorazione rosso ciliegia chiaro.

(Polytechn. Journal Bd. 199 Pg. 413).

3. — Himmelmann fec» già notare altra volta che la cocciniglia si trova spesso in commercio mescolata con solfato di barite. Questa osservazione fu recentemente confermata da Baudrimont che trovò in una cocciniglia commerciale perfino il 20 p. % di solfato di barite. Per eseguire questa frode si procede secondo Baudrimont nel modo seguente: si sottopone la cocciniglia all'azione del vapore con che essa aumenta di vo lume poi la si mescola con bianco di barite. La cocciniglia così falsificata contiene 11 per 0/0 di acqua: quella genuina contiene solo dal 4 al 6 p. 0/0. Tale falsificazione si riconosce agitando la materia sospetta (1 gr.) con etere (4 a 5 gr.) entro un tubo d'assaggio: il sale di barite essendo insolubile precipita sotto forma di polvere bianca e può facilmente essere riconosciuto mediante le note reazioni del sali di barite. Questa falsificazione è pubblicamente praticata da tre case inglesi (a Londra) che vendono la cocciniglia così trattata come Cochenille plombée o C. chargée e sotto questa denominazione ne pongono in commercio pel valore di 730,000 franchi ogni anno. Se questa cocciniglia è venduta all'estero come pura, il fabbricante deve realizzare enormi (D. Ind. Zeit. 1871, pag. 138). guadagni.

4.—Secondo le informazioni di Joly assistente all'Università di Bruxelles i rossi di anilina, fucsina, rubina ecc. vengono falsificati con notevoli quantità di zucchero. Il miglior mezzo di constatare tale frode consiste secondo la Muster Zeitung nel trattare la materia sospetta con alcool assoluto o con una miscela di alcool e di etere. Il principio colorante si scioglie mentre lo zucchero rimane indisciolto.

**5.**—Il Dr. M. Reimann in Berlino ha trovato un nuovo metodo di produrre sulla lana mediante anilina un bel color nero che non è alterato nè dagli acidi nè dagli alcali e che non risente nemmeno l'effetto della solforazione; la produzione di questo colore non costa più cara di quella dell'ordinario nero di cromo. La produzione di questo nero d'anilina avviene mediante l'ossidazione dell'anllina sulla fibra stessa. Il Dr. Relmann dichiara di essere pronto a dare, a chi ne desidera, ulteriori informazioni.

(Da un'estratto della Muster Zeitung 1871, nella D. Ind. Zeit. 1871, 165).

6.—I lettori della Gazzetta Italiana ricordano senza dubbio del breve cenno che fu fatto a pag. 162 inforno alla nuova pietra artificiale il Federico Ransome. Dopo d'allora vennero a cognizion? di chi scrive la presente rivista alcuni risultati di esperienze state recentemente istituite allo scopo di determinare la resistenza che quel niateriale presenta allo schiacciamento; tali risultati mentre sono per se stessi della più alta importanza servono anche di complemento alle notizie già comunicate epperò è utile che i lettori di questa rivista li conoscano. Si prepararono 16 cubi eguali di forma e dimensione e si lasciarono per 10 settimane in riposo onde potessero indurirsi completamente; il lato d'ogni cubo era di m. 0,101. Il risultato dei successivi esperimenti è che la pietra Ransome presenta una grande resistenza la quale in media si può calcolare di 51 tonn. inglesi. Paragonando queste risultati con quello offerto da pietre naturali si trova che Mr. Ransome si è così avvicinato alla natura e l'ha anzi superata poiché giunse a produrre in breve tempo una pietra resistente mentre la natura stessa ottiene lo stesso scopo in una lunga serie d'anni. Ciò risulta facilmente dal seguente quadro in cui sono indicate le resistenze del granito, della pietra Ransome ec.

Granito	3632	chilg.	a 5448	chilg.	per	2,53	centim.	quad.	
Pietra di Portland			1194	•				•	
Bramley Fall			2324	•		•	•	•	
Nuova pietra Ransome			3243	,					
E inoltre paragonando quest'	ultim	a colle	e pietr	e arti	ficial	i si	rileva	che la	resi-
stenza del			•						

Cemento Portland puro è di	1350 per 2,53 centim. quad
Antica pietra Ransome	2133 • • • •
Nuova pietra Ransome	3243 • • •

Questi risultati sono decisivi circa la convenienza e dirò anzi la superiorità del nuovo materiale artificiale su quella naturale per quanto riguarda la resistenza, ma è opportuno soggiungere che la pietra in discorso ha poi sulle naturali il vantaggio dell'uniformità di struttura in tutte le direzioni.

Non bisogna però ritenere che i dati suddetti si conservano gli stessi quando la pietra è prodotta in grandi quantità; tutti sanno che vi è una notevole differenza tra i campioni e l'articolo commerciale; ma anche tenendo conto di questa circostanza sta il fatto, constatato da molti ingegneri inglesi, che la pietra Ransome ha sempre presentato una certa uniformità.

È degno di nota il paragone fra la composizione dei differenti campioni e la loro relativa resistenza. I campiont meno resistenti constavano di

5 parti di sabbia fina di Maidstone

di calce

di silice di Farnham

t 1/4. di cemento Portland mescolati colla quantità solita di silicato di soda; d'altra parte i campioni più robusti contenevano:

5 parti di sabbia del Tamigi

1 1/4 · di calce

di silice di Farnham

1 1/4 · di cemento Portland e silicato di soda.

La superiorità del campione così composta sembra risiedere in ciò che le più grossolane particelle della sabbia del Tamigi rendevano la massa più prontamente permeabile dal silicato di soda, con che si facilita la reazione chimica dalla quale dipende la formazione della pietra. I criterii che questi esperimenti hanno fornito indurranno certamente il sig. Ransome a sciegliere i più convenienti materiali per la fabbricazione della nuova pietra. (Engineering 1871 p. 324).

7.—La defenilamina viene preparata in grande secondo i dati di Girard e Delaire facendo reagire a forte pressione entro vasi chiusi il cloridrato d'anilina sull'anilina: se poi si tratta la difenilamina o con joduro di metilo o con bromuro di metilo o anche (secondo Burdas) solo coll'alcool metilico si forma la metildifenilamina, sotto forma di un liquido oleoso a 0°. Sotto l'influenza di corpi che sottraggono idrogeno od ossidanti, come acido arsenico, acido nitrico, clorato di potassa, la metildifenilamina può a piacimento essere trasformata in una materia colorante violetta o turchina. Il preciso modo di preparazione non è ancora dato ma è però sempre a consigliare che l'azione dell'ossidante impiegato nella reazione deve essere accuratamente regolata. È da ritenersi che il bleu di metildifenilamina è direttamente solubile in acqua e non si comporta come l'ordinario bleu d'anilina il quale non acquista quella preziosa proprietà che dopo averlo trasformato in un solfoacido mediante l'acido solforico concentrato. (Muster Zeitung. 1871, n. 12).

8.—La materia colorante detta Verde chinese viene estratta principalmente dal. Rhamnus utilis e dal Chlorophorus (secondo Decaisne) dietro le indicazioni di Champion che si è occupato di questo argomento, il processo di preparazione è il seguente: si taglia la corteccia in pezzi e la si fa, bollire per molte ore in una caldaja di ghisa; poi si leva la massa dalla caldaja e la si versa entro anfore di terra lasciandola in riposo fino all'indomani in cui si ripete l'operazione dell'ebollizione. La soluzione colorata viene poscia filtrata attraverso cesti fatti con bastoncini di bambou e quindi trattata con una soluzione allungata di carbonato di soda. Così preparato il bagno colorante lo si trasporta entro vasche all'aperto, dove deve aver luogo l'operazione della tintura: le pezze di cotone vengono quindi immerse e abbandonate per qualche tempo nel bagno e dopo il necessario sgocciolamento si distendono sull'erba per farle essiccare. È da notarsi che tale operazione si eseguisce dai Chinesi quando il tempo non è nè troppo caldo nè troppo freddo: effettuato l'essiccamento si rinnova l'immersione, si distende ancora sul prato e così via per 10 a 15 volte consecutive finchè il tessuto ha acquistato la voluta tinta. Dopo di ciò lo si vende ad altri fabbricanti che ne estraggono il vero verde chinese, e lo mettono in commercio. Questa estrazione si eseguisce facendo bollire in acqua la stoffa che è tinta solo da un lato: il verde si scioglie allora e la soluzione viene evaporata fino a consistenza di siroppo che poi si distende sopra fogli di carta e si abbandona ad un lento esslccamento all'aria.-Alcuni fabbricanti chinesi usano invece, d'immergere nella soluzione del verde un grosso fascio di fili di cotone che si imbevono in tal modo di materia colorante, e che si fanno poì asciugare all'aria.

Il verde viene generalmente impiegato in China per la tintura della seta, e le sostanze aggiunte per la fissazione sono solfato di ferro, e l'acqua proveniente dalla lisciviazione di un seme di cui Mr. Champion non conosce la natura; i chinesi lo chiamano kive-ho. Le stoffe tinte con verde di China sono accuratamente asciugate all'oscuro dopo averle lavate in acqua.

(Dal Moniteur de la Teinture-Estratto del Dingl. Polyt. Journ. 1871, 503). 9.—Sotto il titolo di: Riconoscimento dei colori sui filati e tessuti di cui fu data un indicazione sommaria in questa Gazzetta pag. 271, il Prof. W. Stein pubblicò già da qualche tempo un importante lavoro che meriterebbe certamente di essere hen conosciuto da tutti coloro che si occupano dell'anall i delle materie coloranti. Siccome sarebbe fuori dei modesti limiti di una rivista il dare una completa versione o quanto meno un riassunto abbastanza diffuso dell'accennato lavoro, così chi scrive queste notizie crede utile di indicare solo i criterii direttivi e le generali conseguenze a cui il prof. Stein fu condotto dopo i suoi numerosi e scrupolosissimi tentativi. Egli parti dal punto di vista seguente; essere cioè necessario di trovare un procedimento me-

todico d'analisi delle materie coloranti già fissate sui tessuti stampati o tinti, ed analogamente a quanto si fa nell'analisi minerale qualitativa formare coll'appoggio del rispettivo modo di comportarsi gruppi distinti di corpi che ponno poi essere ulteriormente semplificati finchè si giunge alle individue materie. Pei colori la suddivisione in classi è naturalmente suggerita dalle loro diverse proprietà fisiche: per la formazione di gruppi il prof. Stein ha cercato di sciegliere reagenti generali, e i singoli membri di cadaun gruppo vennero da lui accuratamente studiati allo scopo di trovare qualche particolarità che li distinguesse nettamente. In ciò servirono di guida all'autore i numerosi fatti scientificamente constatati già da altri chimici, ma come ben si indovina egli fu costretto a scoprire nuovi fatti e nuovi indizii. Egli trovò p. es. che la qualità del mordente, il modo di abbellire od avvivare il colore, ed eziandio la durata della tinta hanno influenza sul chimico modo di comportarsi delle materie coloranti, cosicchè una reazione che in un dato caso serve benissimo al riconoscimento della sostanza, in un altro non presenta invece alcun criterio. Valga l'escupio seguente: un campione di Thibet che aveva ricevuto un mordente di allume, cremortartaro e cloruro di stagno ed era quindi stato tinto col quercitrone non si decolorò dopo la prolungata ebollizione con acido acetico; un altro campione invece che aveva ricevuto il medesimo mordente ma in cui il cremortartaro si trovava in guantità guadrupla si decolorò completamente<sup>\*</sup> mediante il suindicato trattamento con acido acetico. La lana tinta colla medesima materia colorante presenta caratteri ch imici differenti a seconda del mordente impiegato. Stein dice d'aver trovato che in generale tutti i colori con mordente di stagno aderiscono alla fibra molto più di quelli fissati con mordente d'alumina, e che le tinte ottenute senza mordente cedono la loro materia colorante più o meno prontamente al solvente rispettivo. Egli ha trovato inoltre che in molti casi una parte della materia colorante aderisce plù di un'altra alla fibra, e che il modo di comportarsi delle materie coloranti guando si trovano sulla fibra è diverso da quello che presentano allo stato isolato. In base a tali fatti e onde stabilire il miglior processo di analisi gli parve più utile di indagare solamente l'azione di clascun reagente sopra tutti i membri di una data classe di colori.

Tali sono i criterii dietro i quali il prof. Stein intraprese la sua ricerca; i suoi ririsultati sono certamente interessantissimi per tutti ma sono preziosi specialmente per coloro che si occupano delle materie coloranti. Chi avesse desiderio di procurarsi più estese informazioni può ricorrere alla memoria originale già pubblicata nell'ultimo Annuario Tecnologico di Wagner ed ora riprodotte nel Polytechnis. Centrablatt 1870, p. 616, 1033, 1259.

10.—Come è noto la gomma, il bianco d'uovo, la colla a cui fu aggiunto alguanto cromato di potassa diventano insolubili guando sono sottoposti all'influenza della ince. Questa proprietà si può utilizzare per la preparazione di un appretto impermeabile all'acqua. Il cromato di potassa impiegato non deve superare ad un dipresso 1/50 della gomma o colla secca impiegata. Di questo appretto si può trarre partito ogni qual volta si vuole ottenere una stoffa impermeabile all'acqua. Ma per guesto scopo la soluzione di colla deve essere più densa e nel caso di stoffe grossolane come p. cs. le tele per coprire carri ecc. bisogna aggiungere creta, argilla od altre sostanze che riempiano gli intervalli della stoffa e la ingrossino: si può aggiungere a questo rivestimento anche uno strato di vernice e in allora l'effetto è completo. Talvolta si vuole attaccare due tessuti insieme: tale scopo si raggiunge benissimo coll'impiego di una soluzione di caoutchouc come si pratica tuttodi, ma si raggiunge meglio mediante una soluzione di colla a cui fu aggiunta una piccola dose di cromato di potassa: tale soluzione si distende sopra una faccia del tessuto che poi si sovrappone all'altro tessuto che vi deve aderire: tutti due si comprimono quindi fra due cilindri e poi si espongono alla luce; la colla diventa allora insolubile e i due tessuti sono durevolmente saldati insieme. (Deut. Ind. Zeit. 1871-176).

11,-1 lettori di questa rivista si ricordano forse ancora del breve cenno che fu

fatto nell'ultimo fascicolo a p. 250 intorno alla importante questione dell'azione del freddo sul ferro. Analoghe esperienze furono eseguite recentemente da F. Kohlrausch e Loomis e dai medesimi pubblicate negli annali di Poggendorff. Indichi E il modulo d'elasticità (vale a dire il peso che attaccato ad un filo di sezione 1 ne raddoppia la lunghezza) per le temperature t<sup>o</sup> C: E<sup>o</sup> rappresenti il modulo di elasticità a 0<sup>o</sup>: si ha per il ferro  $E==E^o(1-0,000\,483\,t-0,000000\,12\,t\,2)$ 

per il rame  $E = E^{\circ}(4 - 0.000 572 t - 0.000000 28 t 2)$ 

per l'ottone  $E = E^{\circ}(1 - 0.000 \ 485 \ t - 0.00000 \ 136 \ t \ 2)$ 

Per un riscaldamento da 0° a 100° C il modulo d'elasticità diminuisce dunque pel ferro di 5 % pel rame di 6 % per l'ottone di 6,2 %. Il materiale impiegato in questi esperimenti erano fili del diametro di 0,2 a 0,3 millimetri: il filo di rame provenivada rame elettrolitico, i fili di ferro e d'ottone erano quali si trovano in commercio:

Kohlrausch e Loomis trovarono che il modulo d'elasticità derivato dalla velocità del suono era pel ferro di 20,310 chilgram. per mt. qud.

pel raine di 12,140 • • • per l'ottone di 9810 • •

(Poggendorf's Annalen Vol. 141, p. 481).

12.—Per coprire durevolmente di rame l'ottone C. Puscher suggerisce di immergere gli oggetti di ottone in una soluzione di 150 gr. di vifriolo bleu e 75 gr. di salammoniaco in 2,5 chilg. acqua; dopo un minuto si tolgono gli oggetti dal bagno si scaldano sopra un fornello a carbone finchè cessano di emanare vapori ammoniacali e finchè la tinta grigia del rivestimento non si è mutato in vivo rosso di rame: ciò ottenuto si lavano gli oggetti con acqua e si asciugano: ordinariamente basta una sola immersione, e la si ripete solo quando si voglia ottenere un più grosso strato di rame; ll rivestimento dura a lungo e acquista collo sfregamento uno splendore metallico. (Bayr. Ind. u. Gew. Bl. 1871 e D. Ind. Zeit. 1871 p. 148).

13.—Il signor Henderson di Glasgow prepara una lega di ferro e manganese la quale (vedi pag. 251) si impiega nella fabbricazione dell'acciajo Bessemer. La lega Henderson contiene 23 a 25 per 0/0 di manganese, ma in qual modo si pratichi la fusione non si sa ancora. Ciò che si sa è che questa lega è fabbricata a Terrenolre in Francia dove viene esclusivamente impiegata come materiale d'aggiunta nella preparazione del più molle acciajo di Bessemer per l'amine di caldaje, corazze di navi, cannoni ec. ec.

La tenacità e l'elasticità dell'acciajo ottenuto in questo modo è maggiore di quella di ogni altro acciajo inglese, e ordinariamente lo si implega nella preparazione del filo d'acciajo più sottile.

14.-Una scoperta che a quest'ora ha già fatto parlare tutti i giornali scientifi i e speciali di ogni paese è quella che fece il signor G. Bischof di Bonn di un nuovo e veramente curioso processo di esame dei metalli lavorabili e delle loro leghe. Senza entrare nei dettagli relativi a questi studii e tanto meno poi nella descrizione dell'apparato inventato dal Bischof, comunicherò solo il principio che serve di base alla sua scoperta. Se diverse qualità di un medesimo metallo o di una medesima lega vennero lavorate nell'identica maniera, in tal caso il metallo può tanto più ripetutamente essere piegato e ripiegato sopra se stesso senza rompersi, quanto più elevato è il grado della sua purezza. P. es. se alcuni pezzi di zinco commerciale vengono lavorati (cilindrati) nel medesimo modo e poscia piegati sotto le medesime circostanze in allora la qualità del singoli campioni esperimentati è determinata dal numero delle volte che essi si lasciano piegare e ripiegare senza ron:persi. Bischof ha trovato che il numero di piegamenti che tre campioni di zinco, l'uno di zinco puro l'altro della migliore e il terzo della infima qualità di zinco commerciale sopportarono senza rompersi è rappresentato dal rapporto 100: 54: 19: donde si può conchiudere che una varietà di zinco commerciale la quale sostenesse p. es. 30 piegamenti senza rompersi è migliore di quella che ne sopporta 19, e inferiore di quella che

ne sopporta 54. Lo stesso si può dire del rame, ferro, ottone, stagno, piombo ecc. e per usare le parole dello stesso Bischof stabiliremo che questo modo di indagine della purezza dei metalli è tanto più conveniente ed utile, in quanto che le proprietà stesse che sono di grande rilievo per gli scopi tecnici forniscono appunto il criterio della prova.

La differenza fra questo nuovo procedimento di esame dei metalli e l'analisi chinica sta in ciò che il primo determina tanto l'assenza di impurità nel metalle o nella lega da provarsi, quanto il dannoso influsso di tali impurità (senza per altro indicarne la natura) mentre l'analisi chimica può constatare solo la presenza di determinate impurità senza mostrare la loro dannosa influenza sulla qualità dei metalli. In molti casi si richiede certamnnte di conoscere le impurità contenute in un metallo o in una lega ma in generale per gli scopi tecnici si tratta solo di sciogliere la questione di quale qualità sia il metallo o la lega.

L'esattezza del nuoyo metodo di prova dei metalli e del conseguente risparmio di tempo e di lavoro si può (come risulta dalla tab. 4<sup>a</sup> compilata da Bischof) misurare dal fatto che p. es. il dannoso influsso di 0,00001 p. 0/0 di stagno o di 0,0004 cadmio p. 0/0 sullo zinco puro si può con sicurezza constatare in meno di un ora.

Per il procedimento nei singoli casi come anche per tutto quanto riguarda l'uso del nuovo apparato Bischof, io rimando i lettori alla memoria originale comparsa in Marzo nell'Englneering di Londra, nelle D. Ind. Zeitung come pure *nel Dingl. Polyt.* Jour. 1871, 1870.

Il método di Bischol fu patentato in Inghilterra, Francia, Belgio, Prussia, Russia, Austria, America.

45.—F. G. Halm in una elaborata memoria intorno all'impiego della paglia nella fabbricazione della carta parla delle pratiche difficoltà che incontrano ordinariamente i fabbricanti nell'operazione di ottenere una pasta di paglia possibilmente omogenca e senza grumi e dice che questo scopo non si può raggiungere che mediante un lavoro molto accurato il quale si può dividere in tre distinte fasi:

1) trattamento chimico della paglia onde privarla della silice

2) manipolazione meccanica della paglia onde ridurla in fibre

3) imbiancamento della pasta.

La prima operazione è la più importante di tutte; consiste essenzialmente nel trattamento della paglia con soda caustica e vapor d'acqua: l'azione della soda e del vapore deve durare un certo tempo e il criterio che la dirige non è così facile a trovarsi come può forse credersi a tutta prima; vi sono norme speciali a seconda del grado di concentrazione della soda e della tensione del vapore. Dal completo e ben diretto trattamento della paglia dipende la bonta della pasta di carta: se la paglia non fu completamente privata di acido silicico non è possibile ottenere una filtra uniforme senza grumi e capace di un perfetto imbianchimento. Inoltre l'esperienza ha mostrato essere più conveniente effettuare il trattamento con vapore surriscaldato che con vapore saturo: questo vale specialmente dal punto di vista economico; una determinata quantità di paglia si lavora a più basso prezzo con vapore surriscaldato che con vapore saturo; in questo caso si esige 1 quintale ed 1/3 di carbone per ogni quintale di materia, mentre questa medesima quantità di materia si lavora con 1 quintale solo di carbone quando si ricorra al vapore surriscaldato.

La manipolazione meccanica deve avere per iscopo di lavare prima di tutto la pasta onde eliminare il silicato di soda, ed in secondo luogo di macinarla completamente prima di sottoporla all'imbianchimente; la macinazione è eseguita entro macchine speciali, e bisogna dirigerla con grande cura perchè è di grande influenza sulla bontà della carta che ne deriva. (D. Ind. Zeit, 1871-133).

16.—Alle nuove fibre tessili di cui fu fatto cenno in questa Gazzetta pag. 253 possiamo aggiungere la così detta Ramié proveniente dalla Boehemeria nivea e Boehemeria tenacissima. Questa pianta che è identica colla Chuma o Chinagrass cresce bene in terreni leggieri sabbiosi tra il 35° e il 38° di latitudine Settentrionale e non sembra quindi la pianta più conveniente dell'Europa mentre essa fornisce un ricavo molto rilevante in India, China, Giappone, e nell'arcipelago delle Molucche ecc. La lavorazione di questa pianta in Europa non è ancor uscita dalla fase dell'esperimento, ed il solo fabbricante che si sia occupato dell'applicazione della Boehemeria in grande è il signor I. R. Hainisch filatore in Vienna: i filati di Boehemeria ottenuti da Hainisch sono di bell'aspetto e secondo il parere emesso dall'associazione industriale dell'Austria Meridionale, essi potrebbero servire come sostituti dei filati ottenuti coi cascami di seta. Del resto nulla si sa di positivo intorno all'applicazione industriale della Boehemeria fuorchè il suddetto I. R. Hainisch è possessore di una patente per la manipolazione della Boehemeria in Austria ed Ungheria.

Estese notizie su la Boehemeria si ponno ricavare (benche non troppo recenti) dal libro di Torbes Boyle—The fibrous plants of India—London 1855 pag. 346-353.

(D. Industrie Zeitung 1871, 175).

17.-L'ozokerite o cera minerale che abbonda in Galizia, Moldavia e al Caucaso serve in molti luoghi di materia prima nella preparazione della paraffina: presentemente se ne fanno candele. Qualunque sia la sua destinazione la manipolazione, dell'ozokerite avviene nel modo seguente che è praticato a Battersen presso Londra: il processo quivi eseguito è a mio avviso il più razionale e merita di essere conosciuto dai pratici: la materia greggia è introdotta in recipienti e quiví fusa: il liquido ottenuto si cola entro storte in cui in parte mediante il vapore e in parte mediante il fuoco diretto viene sottoposto alla distillazione. Il distillato è raccolto entro forme dove si consolida in una massa di parafina imbevuta d'olio la quale viene poi premuta con torchi idraulici. Le stiacciate così preparate sono di nuovo fuse e quindi mediante pompe a vapore introdotte in caldaje in cui si opera il trattamento della massa con acido solforico: durante guesta operazione si deve agitare fortemente, guando il liquido si è deposto, lo si cola per disotto e lo si scalda di nuovo per versarlo quindi nelle forme: si ottiene in tal modo una cera bianca, dura il cui punto di fusione è a 60° C. ed è in istato di servire subito alla preparazione delle candele. Si può anche dopo il trattamento con acido solforico lavare la massa con acqua e quindi filtrarla attraverso nero animale. (D. Industrie Zeitung, 175).

18.—Secon do una recente patente inglese concessa ad I. E. Duick in Glasgow si può togliere agli olii minerali l'aspetto torbido azzurrigno che non di rado presentano, aggiungendo al medesimi alquanta nitrobenzina od un analogo nitroderivato degli idrocarburi. (Pat. Ingl. e D. Ind. Zeit. 138).

19.—Chi volesse conoscere il metodo e gli apparati convenienti per una completa analisi del petrolio potra consultare con molto profitto il pregevolissimo lavoro di K. v. Weise inserito nel Monatschrift des Kölner Gewerbe Vereines e nella D. Ind. Zeit. 1871, 172. In questa rivista trova solo posto l'indicazione delle conclusioni pratiche a cui il suddetto chimico è giunto e che offrono certamente molto interesse a chiunque.

1.º Un buon petrolio deve avere un colore bianco, o giallo chiaro. Un intensa colorazione gialla accenna ad una imperfetta depurazione o all'aggiunta di olio di schisto.

2.º L'odore deve essere debole e non ingrato.

3.º Il peso specifico determinato a 15° non deve essere nè imferiore a 0,793 nè superiore a 0,804. Se la determinazione avvenisse ad altra temperatura, la riduzione alla temperatura normale si eseguirà secondo la formola  $S=St + 2\sqrt{3}\frac{t-15}{1000}$  in cui t è la temperatura a cui ha luogo la determinazione, St il peso letto sull'areometro a questa temperatura, S il peso specifico a 0° C.

4.º Mescolato a volumi eguali con acido solforico del p. sp. 1,53 il petrolio deve colorare in giallo chiaro questo acido e in pari tempo diventar più limpido.

Un petrolio che risponde a queste condizioni e possiede la richiesta temperatura di combustione darà garanzia della sua purezza.

20.-La preparazione industriale dell'ossigeno fu già l'oggetto di un'indicazione diffusa inserita nella prima rivista di chimica tecnica pubblicata dalla Gazzetta Chimica Italiana (p. 167). Ritorniamo oggi sul medesimo argomento dopo essere venuti in conoscenza di una recente pubblicazione del Dr. Philipps sull'ossigeno (1). Abbiamo già detto che tra i metodi di preparazione dell'ossigeno quello della sua diretta estrazione dell'aria trovò recentemente molto favore in pratica. Ad essi appartiene quello affatto meccanico di Mallet di cui si fa cenno nella ricordata rivista di questa Gazzetta. Ma lo stesso Mallet aveva osservato già da qualche tempo che il cloruro di rame ha la proprietà di assorbire l'ossigeno dell'aria e di restituirlo quando era scaldato a circa 400° C. II Dr. Philipps basandosi su guesto fatto propone un metodo puovo di preparazione dell'ossigeno, Philipps prepara il cloruro di rame trattando la tornitura di rame con acido cloridrico fumante: il liquido ottenuto che è un clorido di rame, viene tirato secco ed il residuo scaldato vivamente onde allontanare una parte del cloro. Quando il cloruro anidro così formato venga esposto all'azione dell'aria umida, esso si trasforma in ossicloruro il quale scaldato abbandona dapprima acqua e a circa 400° perde l'ossigeno assorbito ritornando allo stato di cloruro.

Philipps praticò l'operazione in grande col mezzo di un'apparato suggerito dallo stesso Maltet e che frovasi tuttora in attività a Colonia; 50 chilg. di clorido di rame, dopo che fu allontanato il cloro (ciò che avviene una volta per sempre) e dopo che l'ossigeno fu assorbito forniscono ad ogni operazione 4,5 metro cubo di ossigeno puro. Philipps dice di aver implegato la medesima massa ben 200 volte consecutive senza che se ne alterassero le proprietà. Quando l'operazione è finita il ravvivamento del cloruro di rame si ottiene aprendo le storte ed introducendovi aria e vapore a circa 200° con che esso riassorbe l'ossigeno ed è pronto per una successiva operazione.

**21.** — Se si sovrappongono colori al lavori di cemento già consolidati non si ottengono belle tinte e inoltre le solidità del cemento viene con ciò alquanto pregiudicata. Molto più belle, durevoli ed innocenti colorazioni si ottengono mediante un processo stereocromico. Perciò si mescola ai colori secchi un'egual volume di calcedonia in finissima polvere (prevlamente arroventata e spenta), e questa miscela in sospensione in latte di calce allungato si distende sulla ancor recente superficie dei lavori in cemento. L'adesione è favorita dall'aggiunta di un po' di vetro solubile. È inutile avvertire che bisogna impiegare colori inalterabili al contatto degli alcali; le tinte ottenute sono resistenti all'intemperie al pari del cemento stesso e l'effetto estetico è eccellente.

Le pareti si possono colorare impiegando invece della sola calcedonia una miscela in parti eguali di calcedonia e di marmo in polvere fina; in ogni caso è sempre meglio operare in modo che basti un solo rivestimento onde ottenere la tinta voluta. Quando ciò non riesca si ripeta la tinta con una soluzione di materia colorante nel vetro solubile.

(Notiz blatt. des deut. Vareines für Ziegel Fab. nel Dingler's Poly. Journal 1871, 497). 22. — La Società per l'Avanzamento dell'industria (Verein zur Befönderung Gewerbe fleisses in Preussen) propose i seguenti premii:

1º una medaglia d'argento oppure il suo valore e 1875 fr. (500 talleri) a chi inventerà un nuovo stucco da muri che aderisca bene ai mattoni, si conservi intatto all'intemperie ed abbia la più perfetta uniformità di tinta: il prezzo deve essere circa il doppio di quello dello stucco ordinario : i campioni devono essere di una media dimensione.

2º una medaglia d'oro od il suo valore e 3750 fr. (1000 talleri) a chi indicherà

(1) Der Sauerstoff. Vorkommen, Darstellung und Benutzung desselben zu Beleuchtung zwecken nebst einem neuen Verfahren der Sauerstoff Bekuchtung. Berlin — Jul. Springer 1871.



un metodo di esame dell'anilina che Indichi in modo facile e sicuro i suoi diversi componenti nonchè la influenza dei medesimi sul ricavo in fucsina, e che inoltre stabilisca le condizioni sotto le quali si può ottenere la maggior quantità di materie coloranti.

3º una medaglia d'argente o il suo valore e 1025 fr. (300 talleri) a chi preparerá uno smalto rosso opaco per l'oro, l'argento, il rame e il b onzo; si deve ottenere in molte gradazioni di tinte, non deve annerirsi o imbrunirsi al fuoco.

4. una medaglia d'argento o il suo valore e 1025 fino al 1875 fr. (300 a 500 talleri) a chi troverà un processo di ottenere lenti per istrumenti ottici, il quale rimpiazzi in tutto o in parte i metodi finora usati di molare e pulire il cristallo.

5° un compenso di lire 937, 50 (250 tallèri) a chi presentera una concisa e critica memoria sopra l'argomento della *composizione dei cementi* in vista specialmente dei loro requisiti industriali.

6º una medaglia di argento o il suo valore e 562, 50 fr. (450 talleri) a chi presen terà una memoria completa sopra la preparazione industriale, il modo di formazione, e la costituzione chimica della *corallina* (aurima, acido rosolico, o peonina) e della materia colorante bleu, l'azulina, che ne è un derivato.

7º una medaglia d'argento od il suo valore e 1873 fr. (300 talleri) a chi indicherà un processo per fabbricare un mastice giallo che possiede le proprietà dell'ordinario mastice di stagno: lo scopo del nuovo mastice è di servire a saldare ottone, tombache o bronzo senza che le parti saldate siano rese visibili dal colore del mastice come cio avviene col mastice di stagno. (Per maggiori dettagli v. le pubblic. della sudetta società). (D. Ind. Zeit. 1871 147).

Immediatamente prima dello scoppio della guerra al 15 luglio 1870 la • Societé d'Eucouragement pour l'industrie nationale • stanziò una somma di 251,000 franchi per premii da conferirsi nel prossimi 6 anni (1870-76). Ma la pubblicazione del concorso non fu fatta che nello scorso aprile; la tecnologia meccanica vi è poco rappresentata ma lo è invece assai di più la chimica tecnica su di che per mancanza di spezio rimandiamo i lettori alla prossima rivista.

24. — Sotto il titolo: Mezzi di preservarsi dal fuoco, il distinto melallurgo A. Patera pubblicò recentemente a Vienna (W. Braumiiller) un opuscolo molto utile in cui dice che fra i migliori anticombustibili a lui noti devonsi mettere in prima linea una miscela di borace e di salamaro come pure una miscela di solfato di ammoniaca e di solfato di calce. (Berg. un Hiillemänn Zeit. 1871, N. 11).

Come materia colorante gialla dei saponi si distingue in pratica il solfuro di cadmio; una piccola quantità basta allo scopo: la luce e il tempo non alterano questo colore: per l'uso si precede così: si macina il solfuro di cadmio con olio, e poi si mescola il liquido colla massa di sapone agitando vivamente; il colore non si scioglie mai solo passa in stato di grande suddivisione. (D. In4. Zeit. 1871, 156).

La glicerina, come è noto ha trovato l'accesso nelle concerie di pelli perchè essa le rende molto arrendevoli e in pari tempo le conserva. Specialmente le cinghie di trasmissione che per la loro continua tensione e confrecazione sopra i metalli sono soggette ad avarie risentono i buoni effetti dell'azione della glicerina.

Onde ottenere mediante la glicerina una patina di guttaperca esente da acidi, si mescola la guttaperca (61 gr.) fusa con una miscele di 2 a 4 chilg. di nerofumo, 250 gr. di nero d'avorio 2 1/2 chil, glicerina e 2 1/2 chilg, siroppo ordinario.

Si noti che alla guttaperca fusa bisogna aggiungere 240 gr. olio e 24 gr. stearina. Fatta la miscela di tutte queste sostanze vi si aggiunge una soluzione di 240 gr. gommarabica in 750 gr. acqua.

(Vierteljahres Schift fü technische Chemie nel Dingler's Polyt. Jour. 1871 516).

Estendendosi auche in Italia l'uso dei manichini e sperialmente dei solini di carta sarà ntile conoscere che essi sono rivestiti di uno strato di bianco di zinco e di solfato di barite; in conseguenza di ciò si sono avverati casi d'avvelenamento in ragazUna carta impermeabile che si presta benissimo per l'imballaggio è quella fabbricata secondo le indicazioni date dal D. Kirlmeye nelle Muster Zeitung. Egli fa bollire una miscela di 4 chilg. colla comune, 8 acqua, 500 gr. fecola patate 2, 75 acqua, 2, 50 estratto di campeccio 6° B.-500. gr. solfato di ferro, 4 chil. 250 gr. glicerina oscura: il liquido freddo viene poi versato sulla carta e quivi uniformemente distribuito: la carta è poi fatta passare attraverso a due cilindri a caldo: ad operazione finita la carta e coperta di uno strato nero lucente impermeabile. (D. Ind. Zeit. 1871, 146).

Il Dr. Schering direttore e propriettario di una fabbrira chimica in Berlino suggerisce che invece di implegare per l'essiccamento il cloruro di calcio peso che si frantuma con disagio, conviene correre a quello polverizzato che si ottiene tirando bene a secco una soluzione di cloruro di calcio: la polvere così ottenuta si presta megllo alla desiderata azione dell'alcool, etere, cloroformico, cloro, e acido carbonico che non quello fuso ed in pezzi grossolani cbe si trova ordinariamente in commercio.

(D. Ind. Zeit. 1871, 136).

(Deut, Ind. Zeit. 1871, 146).

Infine aggiungiamo l'indice di alcune memorie che possono interessare chi si occupa di chimica tecnica e che non possono trovar posto nemmeno in riassunto in questa rivista.

Sul pregiudizio che lo solfo arreca all'amalgamabilità dell'oro.

(Dingler's Polyt. Journ. 1871, 494).

Sullo stato in cui il silicio e il carbonio sono contenuti nell'acciaio, di George Snelus di Londra. (Dingl. Polit. 1871-7° [asc. 25].

Sulla prova degli olii lubrificanti.

Scuola Professionale di Biella 17 maggio 1871.

LUIGI GABBA.

# SOMMARIO DI GIORNALI

#### Zeitschrift für analytische Chemie von Freseniu

Wiesbaden 1871, fasc. 1.º

# MEMORIE ORIGINALI

C. NEUDAER-Sullà determinazione quantitativa della sostanza conciante contenula nella corteccia di quercia, p. 1.

L'A. espone uno studio critico sui diversi metodi di determinazione delle sostanze concianti; modifica alguanto quello di Loewenthal, ma conclude: che non si conosce finora un metodo generale per questo dosamento, in causa dei vari materiali che si trovano mescolati alla sostanza conciante nei diversi prodotti naturali.

R. E. O. PULLER — Sopra i più impontanti metodi di determinizione quantitativa dell'arsenico, p. 41.

L'A. fa uno studio comparativo dei tre metodi seguenti per la determinazione dell'arsenico:

1º Precipitazione allo stato di trisolfuro di arsenico.

2º Id. allo stato di arseniato ammonico magnesiaco, ovvero allo stato di piroarseniato magnesiaco.

3º Id. allo stato di arseniato di uranio.

In quanto al primo metodo l'A. ha trovato, che, anche nel caso dell'acido arsenico, il solfuro che si precipita è trisolfuro di arsenico mescolato a solfo il quale può togliersi per mezzo del solfuro di carbonio. Dimostra che la determinazione dell'arsenico allo stato di trisolfuro è esatta, però richiede molto tempo e molte cure perchè si deve sempre fare il trattamento col solfuro di carbonio.

Riguardo al secondo metodo l'A. si diffonde nel ricercare la solubilità dell'arseniato ammoniaco-magnesiaco in liquidi che contengano diversi sali disciolti, si occupa del modo di essicazione del precipitato: e finalmente studia qual sia il miglior metodo per trasformare il solfuro di arsenico in acido arsenico e formula le seguenti conclusioni: La determinazione dell'arsenico allo stato di arseniato ammonico-magnesiaco dà risultati pienamente sodisfacenti quando sia eseguita con cura, evitando il più che sia possibile la preferenza dei sali ammonici nel liquido e specialmente il cloruro ammonico, ed usando soluzioni non troppo diluite. La determinazione allo stato di piroarseniato magnesiaco, eseguita con le dovute cautele non lascia nulla a desiderare per l'esattezza e conduce certamente più presto allo scopo che non sia l'essicazione a 100° nel bagno d'aria dell'arseniato ammonico-magnesiaco.

Per trasformare il solfuro di arsenico in acido arsenico va senza dubbio preferito, per la sua semplicità, il trattamento coll'acido nitrico fumante rosso, specialmente quando si separi, prima del trattamento, la carta del filtro, si lavi questa con ammoniaca e il liquido si evapori e si aggiunga al solfuro già separato.

Quanto al terzo metodo, lo dichiara preferibile agli altri perchè l'arseniato ammoniaco-uranico è assolutamente insolubile nell'acqua e nell'acido acetico e perchè la determinazione allo stato di piroarseniato uranico con un moderato arroventamento da buonissimi risultati.

R. FRESENIUS — Determinazione del solfuro idrico quando si svolge unitamente all'acido carbonico, p. 73.

L'A, propone di sostituire al metodo descritto nella sua Anleit, zur quantitativen Analyse 5 Aufl. S. 746 il seguente che dà come più semplice e più esatto. Fa passare la mescolanza gassosa attraverso una serie di tubi ad U contenenti: i primi sostanze assorbenti l'idrogeno solforato, i seguenti l'acido carbonico. Quale sostanza che assorbi l'idrogeno solforato soltanto senza che assorba nello stesso tempo anche l'acido carbonico adopera dei pezzetti di pomice con solfato di rame che prepara nel modo seguente. Nette in una cassula 60 gr. di pomice in pezzi della grossezza dei piselli e li bagna con una soluzione calda e concetrata di 30 a 35 gr. di solfato di rame. Asciuga la massa al calore agitando continuamente, indi pone la cassula in una stufa ad aria la cui temperatura sia compresa tra 150° e 160° e ve la lascia per quattro ore, Con ciò il solfato di rame perde 4 equivalenti di acqua e resta nello stato il più conveniente a fissare il solfuro d'idrogeno senza che abbiano luogo reazioni da originare prodotti gassosi. Grammi 14 di tal pomice assorbono 0, 2 gr. circa di solfuro d'idrogeno. Adopera due tubi ad U per fissare il solfuro idrico, nel primo mette 14 grammi di pomice in uno dei bracci, nell'altro braccio mette del cloruro calcico. Nel secondo tubo ad U mette, in parti distinte dal medesimo tubo, pomice, poi biossido di piombo finalmente cloruro calcico.

Per fissare l'acido carbonico l'A. si serve di tubi ad U contenenti calce sodata e verso la fine del cloruro calcico. Quando poi la quantità dell'acido carbonico fosse molto, mette un tubo a potassa liquida prima dei tubi a calce sodata. La memoria è accompagnata da una tavola litografica per indicare la disposizione dell'apparecchio, H. CARMICHABL - Sopra un nuovo metodo di analisi quantitativa, p. 82.

La novitá del metodo consiste nel modo di filtrazione che l'A. assicura essere molto spedito ed esente dagli inconvenienti che si incontrano sempre filtrando al modo antico o col metodo proposto da Bunsen.

L'A, soffia all'estremità di un cannello di vetro doppiamente ricurvo e del diametro interno di 2 millimetri, una pallina del diametro di 2,5 centimetri che poi appiattisce inferiormente e, mentre è ben calda, vi fa 50 fori con uno spillo. Il cannello o sifone così preparato viene in seguito fissato per il braccio aperto nel turacciolo di un piccolo recipiente (A) nel quale si possa fare a piacimento un voto discreto. S'intende facilmente che guando s'immerge il braccio del sifone che porta la pallina appiattita e bucata in un liquido contenuto in un vaso (B), e si fa il vuoto nel recipiente A, il liquido passa da A in B. Se poi nel liquido si trova sospeso un precipitato questo pure passerà attraverso i fori della pallina, ma se prima di fare agire questo sifone si applica alla parte appiattita e bucata dalla pallina un disco di carta da filtro bagnata facendovela bene aderire, in tal caso il precipitato è trattenuto dalla carta e pel sifone non passa più che il liquido chiaro. Quando il liquido sia tutto passato si può aggiungere acqua distillata per lavare il precipitato e questa tolta e ripetuta l'operazione guante volte occorre, rimarrà tutto il precipitato nel vaso B e poco di esso aderente al disco di carta: il gual disco si può allora staccare e lasciar cadere nel medesimo vaso B. Mettendo per gualche tempo il vaso B alla stufa oppure arroventandolo, se il vaso è un crogiuolo di porcellana o di platino, si potrà pesare e con ciò ottenere il peso del precipitato, il quale dovrà poi diminuirsi del peso del piccolo disco di carta o del peso della cenere di esso. L'A. fa anzi osservare che quest'ultima correzione si può anche trascurare, perchè la cenere di un disco di carta del diametro di 2,5 centimetri ammonta tutto al più a due decimi di milligrammo. (Zeitschr. f. Chem. N. F. Bd. 6, p. 481).

WUNDER — Osservazioni sul formarsi di cristalli nei fondenti al cannello ferruminatorio, p. 87.

Tali osservazioni si riferiscono ai sali di magnesia, calce, barite, stronziana, allu mina, glucina, zirconia, ossido di cerio, acido tunstico, come anche alla dolomite sola e coll'aggiunta di calce o magnesia, e finalmente al carbonato sodico nella perla di borace o sal di fosforo. Le perle ottenute in prima fusione vengono nuovamente riscaldate per un tempo e ad una temperatura che varia a seconda dei casi. Osservando queste perle con un microscopio da 80 a 100 diametri l'A. dice che vi si scorgono dei cristalli le cui forme sono caratteristiche e consentono di applicare queste osservazioni a ricerche analitiche. La memoria originale è corredata da numerose fotografie. (Programm der höheren Gewerbschule zu Chemnitz, Ostern. 1870).

W. H. WAHL - Bagno maria a livello costante, p. 88.

L'A. descrive una disposizione ingegnosa per mantenere costante il livello dell'acqua in un bagno maria ora in uso nel laboratorio di Bunsen.

(Chem. New. Bd, 22, p. 42).

#### CH. GRIFFIN - Formello a gas, p. 89.

L'A. descrive un fornello a gas il quale può servire non solo per le fusioni al calor bianco ma ancora per scaldare alla muffola gli assaggi dell'argento.

(Journ. of the chem. soc. (II) V. 8, p. 280).

P. GRIESS - Riconoscimento e determinazione dell'acido nitroso, p. 92.

L'A. ripetendo le reazioni dell'acido diamidobenzoico sull'acido nitroso, osserva: che quando le soluzioni sono molto diluite invece di un precipitato rosso bruno amorfo, i liquidi si colorano, dopo un quarto di ora, in giallo più o meno intenso a seconda delle quantità delle sostanze reagenti. L'A. crede che questa colorazione possa prendersi come caratteristica dell'uno o dell'altro corpo, e anche si possano

adoperare soluzioni di acido diamidobenzoico per dosare le quantità piccolissime di acido nitroso che si trovano nelle diverse acque naturali, determinando coll'esperienza la quantità di acido nitroso che si richiede per produrre nell'acqua contenente acido diamidobenzoico la stessa colorazione che si manifesta con quest'ultimo acido nell'acqua naturale. L'autore descrice poi il metodo da esso seguito nella prepararazione dell'acido diamidobenzoico. (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 154, p. 333).

L. F. J. WRINKLE — Condizioni che favoriscono la precipitazione della magnesia coll'allumina adoperando l'ammoniaca, p. 96.

L'A. conferma dapprima: che operando come è indicato nella introduzione all'analisi chimica quantitativa di Fresenius 5<sup>a</sup> edizione p. 454 si ha dell'allumina, la quale contiene tutto al più tracce di magnesia; fa poi osservare che il modo col quale si aggiunge l'ammoniaca ha generalmente un'influenza grande sulla quantità di magnesia precipitata, e che la presenza dell'acido solforico (solfati) fa aumentare la magnesia nel precipitato.

L'ammoniaca versata a goccia a goccia, in leggero eccesso e mescolando continuamente, in una soluzione calda di allumina, di magnesia e di sale ammoniaco, ma privo di acido solforico, il precipitato che si forma è allumina pura o contenente tracce appena sensibili di magnesia. Se all'incontro l'ammoniaca si aggiunge rapidamente ed in eccesso ad una simile soluzione, oltre l'allumina si precipita anche una considerevole quantità di magnesia.

Da esperienze fatte dall'autore risulta che l'ammoniaca versata rapidamerte in soluzioni di solfato di allumina e di magnesia precipita per ogni equivalente di allumina 2 eq. di magnesia; anzi egli crede che questa quantità di magnesia precipitata possa aumentare con un aumento proporzionale del sale magnesiaco nella soluzione. Se poi l'ammoniaca si versa lentamente in tale soluzione, il precipitato non contiene più da 1 a 2 0/0 di magnesia. Infine l'A. avverte che è impossibile separare l'allumina dalla magnesia, precipitata insieme coll'ammoniaca, trattando la massa con soluzioni alcaline di soda. (*Chem. News. Bd.* 23, p. 4).

CH. A. WILBUR E W. WHITTLESEY — Determinazione dell'ossido ferroso nei silicati che contengono anche ossido ferriço, p. 98.

Il metodo proposto dagli autori è simile a quello di J. P. Cooke, dal quale differisce perchè essi non impiegano direttamente l'acido idrofluorico, ma decompongono il silicato mescolandolo con spatofluore o kriolite, privi di ferro, e con acido cloroidrico.

Pongono la mescolanza in un crogiuolo di platino nel quale tengono un'atmosfera di acido carbonico o di gas da illuminazione (ben privo di solfuro idrico), riscaldono poi il crogiuolo a bagno-maria. Fanno in seguito il dosamento del ferro allo stato di sale ferroso col permanganato potassico, e sopra altra quantità del minerale dosano, dopo riduzione collo zinco, la totalità del ferro. *(Chem. News. Bd.* 22, p. 2).

S. P. SADTLER - Sul nitrito cobalto-potassico, p. 101.

L'A. assegna la formola  $Co_2O_3.3N_2O_3+(K_2O,N_2O_3)+Aq$  al sale giallo cristallino che si forma dall'azione del nitrito potassico sui sali cobaltosi in presenza dell'acido acetico. Ma osserva che la quantità di acqua è variabile a seconda della concentrazione della soluzione da cui il sale ha cristallizzato, perchè ne ha trovato con 2 con tre ed anche con 4 molecole di acqua di cristallizzazione; osserva innoltre che il colore del sale varia dal giallo chiaro al giallo verdastro scuro. (Chem. News Bd. 22, p. 8).

R. LEX - Sopra alcune nuove reazioni del fenolo, p. 101.

L'A. fa conoscere che l'acido nitrico puro e diluito non ha alcuna azione visibile sopra le soluzioni acquose di fenolo, mentre l'acido nitrico contenente prodotti nitrosi, vi agisce dando origine a derivati nitrici di fenolo i quali si manifestano tosto per la colorazione gialla del liquido.

Quando la soluzione di un nitrito si aggiunge a quella, anche molto diluita, di fenolo non si presenta alcun fenomeno; ma se si acidifica il liquido si forma immediatamente una colorazione gialla e a poco a poco si separano goccioline aleose di color bruno scuro. Se si versa un accesso di soda nella mescolanza, per tal modo ottenuta, essa si colora in bruno, e riscaldata con zucchero, alluminio, zinco, essa si scolora, però lasciata all'aria prende una tinta azzurra alla superficie : fenomeno che avviene più rapidamente se si versa in una cassula a fondo piano. La medesima colorazione azzurra si manifesta poi subito in tutta la massa del liquido se si versa un ipoclorito nel liquido già trattato coll'agente riduttore.

La sostanza azzurra così ottenuta è eccessivamente sensibile agli acidi, compreso l'acido carbonico, per l'azione dei quali prende un colore rosso. L'etere e l'alcoole assumono tanto il colore rosso quanto l'azzurro; il cloroforme assume solamente il rosso. Coll'evaporazione del solvente restano poche goc ciole catramose, le quali non hanno nessuna tendenza a cristallizzare.

(Berichte der deutschen chem. Gesellsch. Bd. 3. p. 457). CH. MBYMOTT JIDY – Nuovo reagente dell'albumina, p. 1402.

L'A. raccomanda specialmente l'acido carbolico quale reagente dell'albumina. Prima di adoperare l'acido carbolico per tale ricerca devesi mescolare con un ugual volume di acido acetico; e provare se una goccia di tal mescolanza versata in poca acqua vi determina un intorbidamento. Se l'acqua resta limpida può adoperarsi il reattivo: se poi l'acqua s'intorbida, devesi aggiungere alla mescolanza altro acido acetico finchè non produrrà più nessun intorbidamento coll'acqua.

Secondo l'autore si ottengono risultati anche migliori versando nel liquido da saggiarsi prima circa 13 goccie di alcoole poi altrettanto acido carbolico.

Con tal reattivo l'albuminia si precipita in flocchi e la reazione è evidente anche quando 1 p. di albumina è discolta in 15000 p. di acqua. L'acido nitrico non da più che risultati dubbi quando 1 p. di albumina è discolta in 8 p. di acqua.

(Centralbl. f. d. med. Wissenschaften 1870, p. 511)

CARIUS — Sull'analisi elementare p. 103.

L'A. espone altre esperienze per dimostrare che il suo metodo di analisi (1) per determinare il solfo, il fosforo, il bromo, il cloro, il jodio nei composti organici dà sempre buoni risultati purche la temperatura di riscaldamento sia sufficientemente elevata.

Per le sostanze facilmente ossidabili basta la temp. di 150° a 200°; si richiede la temperatura da 250° a 200° per la classe dei corpi aromatici e quella da 260° a 300 [per tutti i derivati del solfacidi.

A temperatura inferiori a 260° non scoppiono che tubi preparati male. I tubi che devono essere riscaldati a 300° e più devono essere preparati accuratamente. Quando si teme che un tubo non possa sopportare questa pressione estrema, si può riscaldare dapprima a 250° e così determinare l'ossidazione principale, poi aprirlo, richluderlo poi e scaldarlo allora a 300°. L'A. consiglia la capacità interna dei tubi di 50 C.C. per 4 grammi di acido nitrico. La qualità della sostanza organica sia tale da consumare la metà dell'ossigeno che può dare l'acido nitrico, ammettendo che una molecola di questo acido, nelle condizioni dell'esperienza, cede un atomo di ossigeno.

(Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 3, p. 697)

FR. RURDORFF — Sulla determinazione dell'acido acetico glaciale, p. 106.

L'A. ha osservato che la temperatura alla quale si solidifica l'acido acetico glaciale varia colla quantità di acqua che vi si trova; propone quindi di determinare la temperatura di solidificazione dell'acido acetico per conoscere il grado della sua concentrazione.

(1) Giri descritto nel Fresenius analisi quantitativa.

Dalla tavola data dall'A. togliamo i seguenti numeri:

Quantilà di acqua mescolala a 100 p. di acido acetico										Temperatura di solidificazione					
0,	0														
0,	5						•						4	15,	63
4.	0													14,	8
40.	0													4,	3
15.	0					¢,								0,	2
24,		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		7,	4

(Berichte der deutsch. chem. Geselschaft. B. 3, p. 390).

R. PRIBAM - Sopra l'analisi del latte p. 109.

L'A. espone un metodo per analizzare il latte col quale può dosare la caseina, lo zucchero, il grasso e le sostanze minerali.

A 50 grammi di latte aggiunge 15 grammi di cloruro di sodio puro e sottilmente polverizzato e lo riscalda sino all'ebollizione. Dopo il raffreddamento aggiunge tanta acqua che il peso totale del latte, del sale e dell'acqua aggiunta sia esattamente di 400 grammi; poi mescola per qualche tempo, perchè il sale si distribuisca uniformemente, e lascia a sè la mescolanza perchè la caseina si depositi. Dopo filtra su carta non bagnata la maggior parte del liquido limpido. In una porzione pesata del filtrato determina lo zucchero col metodo di Fehling ed in un altra porzione, pure pesata, determina il cloro colla soluzione decima di argento e col cromato potassico.

Coll'aiuto di questa ultima determinazione calcola la quantità totale x del liquido che faceva parte del peso complessivo dei 100 grammi, istituendo la seguente proporzione:

#### a : b :: x : 15

dove a è il peso della porzione del liquido adoperata nella determinazione del cloro, b è il peso del cloruro sodico corrispondente al cloro trovato, 45 è il peso totale del cloruro di sodio adoperato. Sottraendo il valore di x da 400 si avrà il peso della sostanza solida, caseina, materia grassa e altre sostanze che vi rimangono indisciolte.

Conoscendosi ora il peso totale del liquido si potrà pure conoscere quello dello zucchero calcolandolo dalla quantità trovata nella porzione pesata del liquido analizzato.

L'A. dimostra che i cloruri contenuti naturalmente nel latte non modificano in modo molto sensibile i valori trovati col suo metodo.

Per dosare poi la materia grassa l'autore disecca compiutamente a bagno maria la parte insolubile con tutto quel che restava del liquido compreso il filtro, e poscia tratta il residuo coll'etere in un apparecchio a spostamento e pesa direttamente la materia grassa. Le sostanze minerali le determina a parte con un altra quantità di latte. (Vierteljahreschr. f. prakt. Pharm. Bd. 19, p. 365).

BOUSSINGAULT — Sulla determinazione della grafite e del carbonio combinato in diverse specie di ferro, p. 112.

L'autore tratta il ferro, l'acciaio o la ghisa, in piccoli frammenti, col cloruro mercurico e coll'acqua. Tutto il ferro passa allo stato di cloruro ferroso mentre il salmercurico si riduce a cloruro mercuroso e in piccola quantità in mercurio metallico. La totalità del carbonio che era nel ferro e precisamente tanto quello che vi era combinato, quanto quello che vi si trovava allo stato di grafite rimane isalato. Colla lavatura toglie il cloruro ferroso. La massa residua è posta in una navicella di platino e riscaldata in una corrente d'idrogeno per separare dal carbone il mercurio e il cloruro mercuroso. Se prima si era pesata la navicella, pesandola ora nuvamente si ha per differenza il peso totale del carbone, purchè si facciano le dovute correzioni pel silicio e per altri corpi contenuti nel ferro. Per valutare poi le quantità relative del carbonio che era combinato col ferro e della grafite, espone la navicella contenente la totalità del carbone all'azione del calore in contatto dell'aria, in questa condizione brucia il solo carbonio che prima era combinato e solamente tracce appena sensibili di grafite. Si pesa di nuovo la navicella e dopo si riscalda in una corrente di ossigeno per bruciare compitamente la grafite. Con una nuova pesata si ha il peso di ciò che è rimasto e quindi si conosce il peso della grafite. Nelle memorie qui sotto indicate si contengono tutti i dettagli dell'operazione necessaria a conoscersi per chi voglia ripetere queste determinazioni e i risultati di numerose analisi fatte.

(Compt. rend. T. 66 p. 873 Ann. de Chim. et de phys (IV) T. 19 p. 78).

(id. id. id. id. T. 20 p. 243).

H. HAGER — Metodo spedito per iscoprire l'arsenico nel solfuro di antimonio levigato, p. 114.

L'A. fa bollire il solfuro nero e levigato di antimonio nell'acqua alla quale aggiunge poca ammoniaca e del carbonato ammonico. Filtra e nel liquido chiaro ricerca l'arsenico con una serie di operazioni abbastanza complicate.

(Pharm. Centralb. Bd. 11, p. 313).

W. STEIN — Metodi per riconoscere le più importanti sostanze coloranti gialle e verdi sopra le stoffe, p. 115. Vedi p. 332 di questo giornale.

(Polyt. Centralbl. 1870, p. 1035).

W. ZAHN — Metodo per ricavare un liquido limpido dal sangue, dal latte e da altri liquidi animali, p. 123.

L'A. si serve di un vaso poroso da pile che immerge nel liquido animale e con un aspiratore opera la filtrazione.

(Schmid's Jahrbücher d. gesammten Medicin. Bd. 149, p. 3).

SCHÖME — Azione dell'acqua ossigenata sul sangue che contiene solfuro ammonico, p. 123.

L'A. dice che i fenomeni spettroscopici che presenta il sangue contenente acido prussico, quando venga trattato con acqua ossigenata si possono riprodurre anche col sangue che contiene solfuro ammonico; così chè i fenomeni indicati non possono servire a scoprire l'acido prussico nel sangue, come era stato proposto.

(Centralbl. f. d. med. Wissenschaften 1870, p. 340). J. A. WALDENSTRÖM E A. ALMEN — Alterazioni dell'orina per l'uso esterno dell'acido carbolico, p. 123.

Gli autori confermano che in seguito alle frizioni o al trattamento di piaghe con catrame l'orina si fa bruna e quasi nera. Almen descrive un'orina quasi nera la quale aveva reazioni acide, non molto torbida e priva dell'ordinario sedimento, di un odore particolare e contenente albumina. Questa orina acidulata fortemente con acido solforico dava alla distillazione un liquido incoioro che aveva un forte odore di acido carbolico. Questo liquido addizionato prima di ammoniaca; poi di cloruro di calce si colorava evidentemente in azzurro. Almen accenna che la colorazione nera dell'orina non si forma dopo l'emissione e nemmeno nella vescica, poichè l'orina non si colora coll'acido carbolico, nemmeno quando sia agitata nell'aria o vi si lascia seccare.

# (Newes Jahrbuch d. Pharm. Bd. 34, p. 111).

A. ALMEN — Melituria prodotta dall'uso della trementina, p. 125.

L'A. trovò che diversi malati, sotto la cura di emulsioni di trementina non appena avevano preso 400 gocce di olio di trementina emettevano orina che dava manifestamente la reazione dello zucchero colle soluzioni alcaline di bismuto, la quale già il giorno dopo nuovamente spariva collo stare all'aria.

L'orina non conteneva albumina e con ulteriori ricerche e con altri reattivi dava evidentemente la reazione dello zucchero. Col balsamo di copaibo e col cubebe non si presentavano questi fenomeni: ricerche dirette dimostrarono che l'olio di tremenMAX. JAFFÈ — Riconoscimento e determinazione dell'indicano nell'orina, p. 126. Tanto per riconoscere, quanto per determinare l'indicano nell'orina l'A. utilizza l'azione del cloruro di calce. Se si tratta una soluzione d'indicano incolora o debolmente gialla con 1 vol. uguale circa di acido cloridrico puro e vi si aggiungono poi, agitando, alcune gocce di soluzione di cloruro di calce, il miscuglio si colora tosto in turchino intenso, s'intorbida per la separazione dell'indaco e dopo pochi minuti questo si riunisce in flocchi che si depositano compiutamente dopo alcune ore. La reazione riesce ugualmente bene quando la soluzione d'indicano è impura e perfino l'orina ricca d'indicano, come p. es. quella di cavallo, dà, senza nessuna preparazione preliminare, una separazione ugualmente così pronta e compiuta del pigmento turchino come una soluzione pura d'indicano. L'urina umana dà ancora una reazione visibile se ne contiene circa 0,4 milligrammi in 400 c.c.

Determinazione dell' indaco nelle soluzioni d' indicano pure. - L'Autore ha trovato che per ottenere tutto l'indaco dalle soluzioni d'indicano è necessario aggiungere una dose sufficiente di cloro senza di che tutto l'indaco non è separato, mentre un eccesso di cloro non nuoce sensibilmente alla quantità d'indaco precipitato. Per valutare la dose del cloro che deve adoperare l'A. fa dapprima una determinazione approssimativa dell'indicano, contenuto nella soluzione che vuol saggiare, osservando di quanto può diluire questa soluzione per avere ancora, colla soluzione di cloruro di calce, una reazione sensibile. L'A. dice che dopo molti tentativi e molte esperienze ha trovato questa regola: che per 10 c.c. di soluzione d'indicano si deve impiegare un tal numero di gocce di soluzione di cloruro di calce che sia uguale alla metà delle decine di centimetri cubici di acqua che potè aggiungere alla soluzione d'indicano per avere ancora una reazione sensibile; che è poi utile aggiungerne sempre una o due gocce di più. Le impurità che possono accompagnare l'indicano non impediscono questa ricerca preliminare, anzi l'A. dichiara che a pari contenuto d'indicano le soluzioni più impure possono diluirsi molto più che le pure prima di raggiungere il limite della reazione. L'analisi si eseguisce nel modo seguente:

Si mescolano da 200 a 300 c. c. della soluzione d'indacano con altrettanto acido cloroidrico puro ed agitando continuamente si aggiunge a goccia a goccia la quantità di cloruro di calce preventivamente determinata (per 200 c. c., e per una dilazione di 20 volte, 240 gocce circa) e poi si lascia stare per 12 ore almeno; si filtra con carta svedese compatta, lavata coll'acido cloroidrico asciugata a 150° e pesata, si lava successivamente con acqua fredda, poi calda, con ammoniaca diluita calda e finalmente di nuovo con acqua. Si asciuga a 105° o a 110° e si pesa.

L'A. ha sempre omesso l'estrazione del rosso d'indaco coll'alcoòle, poichè il turchino d'indaco non è del tutto insolubile nell'alcoole e secondo le analisi di Schunk le due sostanze sono isomere.

Determinazione dell'indaco nell'orina del cavallo. — Il medesimo metodo si può adoperare anche per l'orina del cavallo che è molto ricca d'indicano. L'orina deve essere flitrata e non troppo vecchia poichè altrimenti è torbida e non schiarisce nemmeno con ripetute filtrazioni. L'A. trovò in 100 c. c. da 7,5 a 22,2 milligrammi d'indaco.

Analisi di liquidi poveri d' indicano e particularmente dell' orina dell' uomo e del cane.—In questo caso, prima si deve concentrare il liquido, poi si deve sottoporre a trattamenti particolari in causa dell'acido urico. La ricerca si eseguisce nel modo seguente: Si prende un litro o un litro e mezzo di orina umana (una quantità minore se è di cane) viene resa alcalina col latte di calce e liberata dai fosfati con alquanto cloruro calcico, dopo 12 ore di riposo si decanta, ed il residuo si separa colla filtrazione. Si evapora a fuoco vivo p-ima, poi a bagno maria. Però bisogna esaminare la reazione del liquido di tanto in tanto, e quando si faccia acida, aggiungere alquanto carbonato sodico. Il residuo sciropposo viene scaldato per parecchi minuti con 500 c. c. circa di alcoole forte, poi travasato in un bicchiere, lasciato a se per 12 a 24 ore, filtrato e quindi tolto l'alcoole per distillazione. Il residuo si scioglie in molta acqua e si tratta con una soluzione molto diluita di cloruro ferrico evitandone un grande eccesso. Il liquido separato colla filtrazione dal precipitato viene trattato con ammoniaca, portato all'ebollizione, liberato dall'ossido ferrico che si separa ed evaporato fino a 200 o 250 c. c. Con questo ultimo liquido si eseguisce la determinazione dell'indaco come fu detto per le soluzioni pure d'indacano. L'A. trova da 4,5 a 19,5 milligrammi di indaco in 1500 grammi di orina umana normale. L'orina di cavallo contiene dunque in media 23 volte tanto indaco quanto l'orina umana.

(Archiv. f. d. g. Physiologie Bd. 3, p. 448).

THUDICHUM-Sopra l'acido crittofanico, acido normale libero dell'orina, p. 129.

L'A. ha scoperto un nuovo acido nell'orina che egli chiama acido crittofanico (Kryptophansäure). Per prepararlo rende l'orina alcalina coll'acqua di calce, filtra, acidifica coll'acido acetico e concentra fino a cristallizzazione.

Dopo alcun tempo separa il sciroppo dai cristalli ed agita con 4 volte il suo volume di alcoole a 95 c. c. Si produce con ciò un precipitato sporco di crittofanato calcico, che lava ripetutamente con alcoole. Per depurarlo lo scioglie nell'acqua e vi aggiunge un grande eccesso di una soluzione satura di acetato di piombo. Filtra e tratta il filtrato con 5 a 6 volte il suo volume di alcoole concentrato e così precipita il crittofanato piombico neutro bianco. Lava il precipitato sul filtro con alcole poi con poca acqua, finalmente coll'etere. Asciuga nel vuoto e decompone con quantità sufficiente d'idrogeno solforato. L'A. descrive un metodo per depurare sempre più questo acido e finalmente ne dà i seguenti caratteri :

L'acido crittofanico è amorfo, trasparente come la gomma, solubile nell'acqua, meno nell'alcoole e ancor meno nell'etere, da precipitati con molti sali. I suoi sali vengono precipitati più compiutamente dai sali metallici. Il precipitato col nitrato mercurico è bianco e voluminoso; lo stesso viene sempre precipitato unitamente alla combinazione di ossido di mercurio e di urea nella determinazione dell'urea col metodo di Liebig e perciò questo metodo richiede una correzione.

I precipitati coi sali di uranio e di ferro che si formano costantemente nelle tito lazioni dell'acido fosforico nell'orina devono rendere incerte anche queste determinazioni. L'acido crittofanico riduce all'ebollizione, le soluzioni alcaline di rame. Secondo l'A. questa reazione spiega probabilmente molti dati intorno al così detto zucchero nell'orina ed anche quelli che si riferiscono ad un preteso *indicano* o *uriomo* o *orianino* di Schunk, e parimenti la reazione dell'alcaptone di Boecker. L'A. ascrive pure all'acido crittofanico quella strana reazione che produce l'orina colla tintura di iodio e che diede origine alcuni anni fa in Francia ed anche in Germania ad una viva controversia. Esso acido forma la massa principale della così detta sostanza estrattiva e, secondo l'A. è un corpo di grande interesse chimico, fisiologico e patologico.

Le soluzioni impure fortemente alcaline di acido crittofanico assorbono l'ossigeno, i sali molto puri non l'assorbono.

1 sall degli alcali sono solubili nell'acqua, il sale di soda non è precipitato dall'alcole: L'A. assegna la formola  $C_5 H_7 PbNO_5$  al crittofanato piombico ottenuto come fu indicato. Il sale con 1 atomo di acqua d'idratazione contiene 53,63 % di piombo, l'anidro 56,25 %.

Molti crittofanati si combinano coll'alcoole e formano degli alcoolati analoghi agli idrati. I sali di calce e di barite perdono il loro alcole ad un calore moderato a 70° circa, specialmente in presenza dell'acqua, ma il sale di rame lo trattiene ancora a 110° ed allora ha la formula  $2(C_5H_7CuNO_5) + C_2H_6O$ .

L'A. descrive in seguito i sali col magnesio, calcio, bario, cobalto ed argento che tutti sono amorfi. Dalle sue formule calcolate che non vanno molto d'accordo colle analisi l'A. deduce che l'acido crittofanico sia tetrabasico e gli si competa probabilmente la formula  $C_{10}H_{18}N_2O_{10}$ .

La carne, il sangue e molti organi del corpo umano contengono degli acidi che hanno molte proprietà comuni coll'acido crittofanico ma non sono con questo identici. Essi sono, secondo l'A. i precursori fisiologici di questa sostanza recondita e, come sembra, così difficile a trattarsi. (Chem. Soc. J. Bd. 8, p. 116). (Vorläufige Mittheilungen in Centralbl. f. d. med.). (Wissensch. 1870, 193 e 209).

BOLLEY. — Presenza dell'arsenico nella polvere di una stanza di stamperia di una fabbrica di tessuti, p. 131.

(Aus Schweizer. polyt. Zeitschr., durch. Zeitschr. des österr. Apolheke-Vereins Bd. 8, p. 550).

J. DALMON-Sopra il metodo di Dusart per la ricerca del fosforo, p. 132.

L'A. fa scorrere attraverso la massa organica contenente fosforo una corrente d'idrogeno, ed accende il gas all'estremità di un cannello piegato e tirato in punta. Se, a modo dell'armonica chimica, si pone un tubo di vetro sufficientemente lungo, però stretto sopra la fiamma essa si raccoglie, diventa verde per tutta la sua estensione e forma delle onde luminose fosforescenti.

Quando si abbassi il tubo la flamma si fa di più in più compressa e con ciò si calora in bleu scuro. Se si era bagnato il tubo nel suo interno con acqua, e trattato poi col nitrato argentico dà un precipitato, che presto annerisce, di argento e fosfuro di argento. Neubauer conferma questi risultati.

> (Journ. de Chimie médicale, 1870, Mars p. 123). PAOLO TASSINARI.

#### **Chemisches** Centralblatt

1871 — dal n. 15 al n. 19

# Num. 13 (12 Aprile 1871)

CARLO KOCH-Metodo per dimostrare chimicamente l'esistenza della curarina nei casi di indagini legali.

Questo processo nella parte sua essenziale consiste in quello già noto del Dragendorff. Debitamente sminuzzati gli organi da assoggettare all'analisi, vengono mescolati con acqua distillata sino ad averne una pottiglia scorrevole, alla quale aggiungesi acldo solforico allungato in quantità tale che basti a comunicarvi una manifesta reazione acida. Indi, avendo cura di rimescolare di tratto in tratto, si fa digerire per ventiquattro ore ad una temperatura di 40-50° C.; spremesi poscia il liquido, ed il residuo si unisce nuovamente con acqua ed acido solforico così da averne una pottiglia come dianzi, sulla quale si ripete una seconda digestione. Spremuto anche il liquido di questa, riunisconsi ambedue, concentrandoli poi a bagno d'acqua sino a densità sciropposa.

Trattansi allora con tre a quattro volte il loro volume di alcool ed agitandoli frequentemente, si lasciano in tal modo per lo spazio di 24 ore. Questo misto alcoolico si passa appresso alla feltrazione, per separarvi le sostanze albuminoidi e mucose; ed il liquido feltrato si porta alla distillazione in una storta sino a tanto che siasi ottenuta pressochè la totalità dell'alcoole contenutovi. Raffreddatosi il liquido che in essa rimane, ed avutane ordinariamente la separazione del grasso e di altre materie insolubili, si feltra attraverso carta umettata con acqua, ed aggiuntovi mezzo volume di al coole amilico si mantiene agitato per un due ore. Quest'ultimo si ap-

Digitized by Google

propria molte impurità, assumendo una tinta bruna sudicia. Si divide allora l'un liquido dall'altro, valendosi molto opportunamente di una buretta oppure di un imbuto a ciò destinato; aggiungesi nuovo alcoole amilico alla soluzione acquosa ed acida, ripetesi l'agitamento, e separansi nuovamente i due liquidi come dianzi. Concentrasi allora il liquido acquoso sino a consistenza sciropposa, lo si mescola poi con due oncie di alcole a 95°, e mantenendolo continuamente agitato, lo si passa alla feltrazione. Nel liquido feltrato si fanno poi cadere alcune goccie di acqua di barite; si assoggetta ad una corrente di acido carbonico, e si feltra di bel nuovo. Si evapora per ultimo l'alcoole a bagno maria, e sciogliesi il residuo in 10–15 C. C. di acqua. Gli estratti dei differenti organi riescono gialli o bruno rossigni, fatta eccezione dai reni che somministrano una tinta più chiara.

Che se si avesse a lavorare sul sangue, sulle fecce o sulle materie del vomito, saranno questi da mescolare con polvere di vetro, e portarli al disseccamento a bagno d'acqua senza altri preliminari trattamenti. Il residuo secco dovrà ridursi in fina polvere in un mortajo, e trattato poscia, come sopra accennammo, con acqua ed acido solforico, assoggettarlo a due successive digestioni di 24 ore, spremendo il liquido di ambedue. Evaporato questo a secchezza, se ne tratterà il residuo con acqua distillata e si feltrerà. Quando fossero fecce quelle che assoggettaronsi all'analisi, partendo da questo punto si procede come per il caso prescritto degli organi, allorchè ai liquidi concentrati si aggiunge l'alcoole. Ma se fosse sangue, il residuo del liquido feltrato ed evaporato trattasi con alcoole assoluto, feltrasi ed evaporasi pol nuovamente, per sciogliore appresso l'ultimo residuo in C. C. 40 di acqua.

Finalmente se le ricerche avessero a condursi sull'orina, s'infonderà in essa dell'acqua di barite, sino a tanto che manifestisi precipitato, aggiungendovi poi il vetro in polvere così da conseguirne una poltiglia scorrevole, che si evaporerà a secco in bagno d'acqua. Tritato finalmente il residuo, lo si collocherà in bottiglie, versandovi poi dell'alcoole assoluto, in quantità tale che la polvere ne rimanga largamente coperta, e si abbandonerà alla digestione per tre giorni, sotto una frequente agitazione. Separato allora per feltrazione l'alcoole dal vetro, evaporasi il liquido feltrato, se ne tratta il residuo con acqua distillata, si fa attraversare da una corrente di acido carbonico, feltrasi di bel nuovo, ed il liquido ottenutone si agita per due ore con alcoole amilico. Questo trattamento col prefato alcoole va ripetuto tre volte, dopo cui si evapora il liquido acquoso, e se ne scioglie il residuo in C. C. 40 di acqua. La soluzione riesce costantemente colorata in bruno scuro.

Tali sono i metodi di separazione indicati dal dott. Koch. In quanto al modo di scoprire la curarina nei liquidi conseguiti, si associa egli stesso alle dichiarazioni del maggior numero dei tossicologi, che sia cioè da accordare un peso principale alle pruove fisiologiche. Ad ogni modo non ommise di instituire una serie di ricerche, tra le quali possono qui accennarsi le reazioni dell'acido solforico concentrato, del medesimo diluito, e dello stesso acido unito al cromato di potassio, atte a manifestare l'esistenza della curarina coi coloramenti speciali che loro sono proprii. Se le soluzioni per altro non erano affatto scolorite, il risultato di queste reazioni riusciva incerto, anche allorquando trattavasi di liquidi dai quali si ottenevano risultati fisiologici del tutto sicuri. Non gli riusci nemmeno la depurazione dei medesimi per via della dialisi, giacchè le impurità passavano nel liquido diffuso, nel quale si continuava a notare la permanenza della azione fisiologica.

In quanto alla solubilità della curarina nel cloroformio, le affermazioni dei varii autori non si accorderebbono. Dichiarato solubile dal Preyer, e pochissimo solubile dal Dragendorff, le osservazioni del Koch sarebbero conformi a quelle di quest'ultimo; una dimostrò per altro che la tenuissima sua solubilità è ancora sempre sufficiente a rendere palesi le reazioni ossia i coloramenti coi quali va essa a potersi manifestare.

Ricercò moltre se la curarina diffondasi in opera della dialisi, collocando a tale

scopo C. C. 20 di soluzione di curare (grammi 0.1 in C. C. 100 di acqua) in un dialisatore di vetro con pergamena vegetale, nel quale collocò C. C. 40 di acqua distillata. Dopo ventiquattro ore raccolse il liquido esterno, ed aggiunse nel dialisatore la stessa quantità di acqua distillata impiegata la prima volta. Raccolti i liquidi di diffusione dei primi tre giorni, ottenne da essi le azioni fisiologiche, potè averne altresì le chimiche reazioni, ma ben poco palesi.

Prese eziandio a sperimentare la solubilità della curarina nell'alcoole amilico, nella benzina, nell'etere minerale (ossia di petroleo) e nel cloroformio, sciogliendo per ciò grammi 3,0 di cura re in C. C. 50 di acqua distillata, ed agitando questa soluzione, tanto resa acido come alcalina, in cadauno dei mentovati solventi. Dal residuo dell'evaporazione dei tre primi non consegui nè reazioni chimiche nè azione fisiologica; dal cloroformio ebbe invece debole coloramento, per le note reazioni, tanto avendo assoggettato all'azione di questo solvente la soluzione acida come l'alcalina.

E. RICHTERS-Ricerche relative ai residui di torrefazione delle pirili.

(Polyt. Journ. 199, 282).

B. CREDNER – Intorno all'azione dell'aldeide salicilica assoggettata allo scaldamento colle monamidi primarie. (Zeitschrift f. Chem. VI. 80).

J. BRÖNNER ED H. GUTZKOW – Preparazione dell'alizarina. (Polyt. Journ. 332). Della zaffranina in sostituzione al zaffrone.

Questa materia colorante viene ora in commercio sotto forma di una pasta densa, di tinta bronzina, perfettamente solubile nell'acqua, e fornita, contro i chimici agenti di una resistenza superiore a quella di qualunque altro colore dell'anilina. Sotto questo riguardo presenta molta simiglianza col violetto del Perkin, che come ognuno sa, ottiensi dall'azione degli agenti ossidanti sopra l'olio di anilina. La zaffranina appartiene adunque ai colori dell'anilina, e perciò a quelle materie coloranti che si fissano direttamente sulle fibre animali. Rilevantissima è la sua forza colorante, bastando un funto di essa a tingere 50 funti di cotone in un roseo-cartamo oscuro, molto bello e della maggiore vivacita. La stessa quantità si presta al coloramento di 8 funti di seta; cosicche la forza colorante della zaffranina supera di tre volte quella del carminio di cartamo. *(Färb. Zeit. 1871, n. 5 e 6).* 

A. WAGNER—Intorno al profitto delle acque ammoniacali nelle fabbriche del gas illuminate. (Deutsch. Ind. Zeitung 1871, 74).

Sopra alcune importanti reazioni metallurgiche dei composti del piombo.

(B. und Hüttenm. Zeit. XXX, 70).

DR. EHRLE-Cotone emostatico, apparecchinto.

Si ottiene col far bollire il cotone in una soluziono di soda, ed imbeverlo poi con soluzione di cloruro ferrico. Dee venir conservato asciutto, ed applicasi alle ferite come le filacce ordinarie. (Klin. Wochenschrif, 1870, N. 37).

Preparazione della calce caustica, esente di acido carbonico.

(Wagner, Jahresb. 193, 298).

(Deutsch. Ind. Zeit. 1871. 3).

J. W. SWAN-Del caoutschouc impiegato qual fondamento di un processo fotografico semplice. (Phot. Arch. XII, 59).

E. SOMMER-L'acido fenico e le sue applicazioni industriali.

# Num, 16 (19 Aprile)

R. WAGNER-Sopra l'estrazione del rame nelle fabbriche di alcuni distretti di Newcastle. (D. Ind. Zeit. 1870, 102),

AUGUSTO VOGEL-Ricerche sopra la germogliazione dei semi.

L'autore avea già altra volta dimostrato che alcuni composti, i quali tengonsi per insolubili nell'acqua, valgono però ad impedire la germogliazione dei semi, così che ebbe a trarne la deduzione, che que' composti sieno resi solubili durante lo stesso procedimento della germinazione. E noto altresì, che nella germogliazione sviluppansi degli acidi organici.

L'autore si è ora occupato di determinare la quantità degli acidi originatisi, senza spingersi a indagarne anche la natura; e le ricerche ora da esso proseguite ebbero luogo col fosforo rosso e coll'anilina. Col primo (perfettamente scevro di arsenico, e depurato mediante lavature dall'acido fosforico e fosforoso) i semi di crescione palesarono nel sesto giorno uno sviluppo imperfetto di alcuni germogli; nessun risultato diedero i piselli, i fagiuoli, i cereali, il trifoglio, ed altri. L'anilina inumidita con acqua impedi assolutamente qualsiasi traccia di germinazione.

A questo aggiunge una serie di altre ricerche che il condussero ai seguenti risultati. L'influenza perniciosa di una soluzione di solfato di rame dipende principalmente dal grado della diluizione. Nella misura di un grammo del sale in un litro di liquido il germogliamento palesavasi già ritardato, ma ad ogni modo effettuavasi dopo un termine più lungo; un terzo dei semi rimase immutato. In una soluzione di acido acetico, nella proporzione di 0,21 per cento di acido idrato nessun seme arrivò a germogliare, e così pure non si ottenne effetto alcuno coll'acido ossalico. Nell'acido solforico diluito (0.08 per cento), quantunque imperfetta, si manifestava però la germinazione; non ebbe invece luogo con liquido più concentrato. Così pure non si ebbe risultato di sorta con una soluzione di hicromato di potassio (0.5 grammi per litro), e nemmeno colla pietra infernale portata allo stesso grado di allungamento. L'acido arsenico agisce già in una soluzione che non ne contenga senonchè 0.01 per cento; ed anzi quelle sementi le quali s'immergessero per breve tempo in tale soluzione, non sono più atte a germogliare, anche dopo averle lungamente lavate con acqua. L'acido cianidrico grandemente diluito non oppone impedimento al fatto, però non innalza la forza germinativa, giacchè gli stessi semi cominciano a germogliare ugualmente nell'acqua pura.

Precedenti ricerche del Fryetag e del Poselger avrebbero dimostrato che il gas illuminante del carbone fossile, quando trovisi perfettamente depurato, non reca danno alcuno alla vegetazione, mentre le torna dannoso quando sia impuro, e ciò indubbiamente per le materie bituminose che lo accompagnano. Il Vogei raffermò il fatto mediante apposito esperimento, e vi aggiunse poi la ricerca dell'azione che per sè stesso esercitassero alcuni componenti del catrame Isolatamente considerati.

La naftalina inumidita permise una perfetta germinazione, senza ritardo alcuno; vi segue anzi lo sviluppo della pianta, e sembrerebbe soltanto che fosse da notarsi una minore produzione di clorofilla. Gli stessi semi che, collocati sopra uno strato umido, abbiano incominciato a germogliare, non soggiacciono a mutamento alcuno, quand'anche si avessero a cospergere con polvere di naftalina. Colla toluidina non manifestasi principio di germogliazione, nemmeno dopo il tempo più lungo. L'acido fenico, quand'anche grandemente allungato, si oppose assolutamente alla forza germinativa. I semi collocati sopra uno strato poroso, e spruzzati sopra con acqua, in c. c. 50 della quale siasi fatta sciogliere una sola goccia di quest'acido, non riescono a palesare il più lieve indizio di germinazione. (N. Repert. Pharm. XX, 132).

A. BRUNNER-Intorno ad una combinazione del processo del Bessemer e del Martin. (Oestr. Zeit. XIX, 59).

H. DORNER — Determinazione della quantità di acido carbonico rinvenuto nell'aria di varii locali lungamente occupati dall'uomo jn Amburgo.

(Polyt. Journ. 199, 225).

A. PATERA — Dei mezzi posti in opera per preservare il legno dagl'incendii. (Vedi pag. 338).

(Oester. Zeitung XIX, 74).

G. BISCHOF—Depurazione dell'acqua per mezzo del ferro spugnoso.

(Arch. Pharm. 195, 273).

352

ERWIN WILLIGK-Sopra i prodotti di ossidazione della paraffina.

JOHN TENWICK-Forni per la ghisa malleabile.

(Ber. ch. Ges. 111, 438). (Pol. Journ. 199, 364).

#### Num. 17 (26 Aprile)

HASENCLEVER ED HELBIG-Sopra l'arrostimento dei minerali contenenti sollo. (Polyt. Journ. 199, 284).

DR. VOHL-Composizione dell'acqua del Reno presso Colonia. (Polyt. Journ. 199, 311).

F. MOHR E L. A. BUCHNER-Ricerche sopra la formazione di cubi trasparenti di sale (N. Rep. Pharm. XX, 151). comune.

SCHÖNN-Azione del perossido d'idrogeno sopra gli acidi molibdico e titanico.

Quando si trituri l'acido molibdico solido oppure il molibdato sodico con perossido di bario idrato, la massa assume una tinta giallo-chiara; e quando vi si aggiunga un acido qualungue si fa di un giallo intenso. Trattando al modo medesimo l'acido titanico solido, precipitato sotto l'ebollizione, sviluppasi un intenso coloramento rossogiallo. Questi coloramenti corrispondono ai fenomeni presentati da ambedue questi acidi, quando si assoggettino all'arroventamento, con questo di più che sono permanenti. Anche le soluzioni degli acidi stessi si tramutano al modo medesimo mediante il perossido d'idrogeno. Parrebbe da ciò che questo perossido possedesse l'attitudine di tradurre i corpi da uno in altro stato modificato.

(Zeitschr, anal, Chem. IX, 41).

E. SHERER E H. RUMF-Considerazioni sopra i varii metodi di analisi del perossido di manganese.

I saggi da essi instituiti portebbero alla conclusione che il metodo del Bunsen sorpassa tutti gli altri in rigore di esattezza, e che la vince eziandio sotto il riguardo della semplicità sopra quello del ferro, dovendosi considerare che per quest'ultimo è necessario non solo una pesata di più, ma anche l'applicazione di una corrente di acido carbonico. (Zeitschr. anal. Chem. IX, 46).

Sopra alcuni solfati.

I solfati di calcio, bario, stronzio e piombo disciolgonsi, secondo Enrico Struve, nell'acido solforico concentrato, e scaldandone ia soluzione, si separano di nuovo sotto forma di piccoli cristalli lucenti, anidri. (Zeitschr. anal. Chem. IX, 34).

OVERZIER — Supposizione sopra la causa per la quale il ferro solido galleggi sopra il medesimo in istato liquido. (Poggend. Ann. 139, 651).

COTTINI B FANTOGINI-Modo per riconoscere il vino rosso genuino in confronto del sofisticato. (Ber, chem. Gesellsch. 111, 914).

Num. 18 (3 Maggio)

W. HAMPE—Analisi instituite sopra varie specie di piombo raffinato ed argentifero. (Zeitschr. für Berg. etc. Wesen. XVIII, 195).

W. D. HERMANN — Raffronto di differenti metodi coi quali determinare il carbonio nell'acciajo. (Pol, Journ. 199, 212).

R. WEBER-Osservazioni sopra il solfo amorfo. (Pogg. Annal. 141, 432).

A. MUELLER — Sopra gli acidi tartrico ed ossalico nuovamente utilizzati dai bagni d'impressione del rosso di Adrianopoli.

L'autore con questa nota si riferisce al lavoro, del quale abbiamo fatto cenno alla pag, 202 di questa Gazzetta. Egli rettifica qui l'affermazione esplicita del Chemisches Centralblatt, che gli acidi mentovati trovinsi per intiero nei residui, soggiungendo che ciò è esatto quando aggiungasi che per altro una grande parte di que' acidi penetra nella fibra del tessuto sul quale precipitano durante l'impressione, sotto forma di sale calcare insolubile. Essi trovansi per tal modo fissati, e ne sarebbe perdula la

ulteriore loro separazione. Dă tuttavia il processo con cui una certa quantită può facilmente esservi tolta con mezzi meccanici.

E. REICHARDT-Sopra la determinazione dell'acido nitrico col metodo del Schlösing.

(Zeitschr. f. anal. Chem. IX, 24).

A. MUELLER—Preparazione di una pasta ossidata di nero di anilina, e dell'inchiostro di anilina per acquarello.

Nella Reimann's Färber Zeitung 1871, n. 7 è tenuta parola di un nuovo nero di anilina apparecchiato in Berlino dalla Ditta fratelli Steil e Co. che sarebbe altamente da preferirsi all'ordinario. Ciò che precipuamente incontrasi in questo è l'opportunità di possedere in esso un prodotto già ossidato da sottoporre al semplice addensamento cogli albuminoidi, senza essere costretti alla lunga esposizione dei tessuti impressi nelle camere di ossidazione per averne sviluppata la tinta, ed inoltre di avere una materia per l'impressione che può facilmente apparecchiarsi in piccola quantità, e si può conservare per più giorni senza che avvenga scomposizione di sorta. Questi vantaggi cadono tosto sott' occhio, tanto più che l'intensità di questo colore non resta menomamente al dissotto del nero di anilina ordinario, e del nero Lucas, cosicchè lo stesso precitato Giornale considera il nuovo trovato quale un rilevante progresso.

Ora il Müller dichiara come abbia egli apparecchiato una materia colorante analoga, e fors'anco identica, la quale da circa due anni trovasi anche utilmente applicata in un officina d'impressione di cotoni; ma nello stesso tempo affermerebbe alcuni svantaggi osservati, tra cui principalissimo la grande quantità dei costosi mezzi addensanti che rendesi necessaria per fissarla con sufficiente durata.

Espone poi il processo da lui tenuto in apparecchiarla, e l'aspetto di polvere farinosa dolce, intensamente nera, e priva di splendore che possiede quando sia disseccata. Ne determinò anche la composizione, per la quale ottenne  $C_{12}$   $H_{14}$   $N_2$   $O_{14}$ , come formula empirica, riservandosi di determinarne con più accurato studio la chimica costituzione.

Termina coll'additare le varie applicazioni cui opportunamente prestasi questa materia colorante. Sotto forma di pasta, cioè, nell'impressione dei tessuti di cotone e di lino. Sotto quella di polvere, mescolata con soluzione di gomma, somministra una tinta che regge al confronto del miglior inchiostro della China, col vantaggio, alcune volte desiderato, di non riuscire iucida sulla carta, ogni qualvolta si adoperi poca gomma, senza che per ciò se ne perda il colore. Si lascia anche facilmente premere in istampi, in modo da potersi utilmente sostituire, anche sotto questo riguardo, all'inchiostro Chinese. Mescolata finalmente con olii seccativi, il Müller ritiene che potrebbe servire tanto alla pittura, come al marchio dei bolli, come eziandio a segnare la biancheria. (Comunicato dall'autore),

G. WUNDER — Sopra la formazione di cristalli nelle perle del borace e del sale di fosforo. (Journ. f. praktisch. Chem. (2) 1, 452).

#### Num. 19 (10 Maggio)

J. FITTBOGBN – Memoria relativa alla vita della pianta dell'orzo.

(Landto. Vers. St. XNI, 82).

R. FITTIG E P. BIBBR — Sopra la costizione dell'acido xililico e del paraxililico, e sopra una nuova modificazione del dimetilbenzolo.

(Annal. der Chem. und Pharm. 156, 231). Ugo Schiff – Sopra la costiluzione della florizina.

(Annal. der Chem. und Pharm. 136, 1). M. REIMANN — Intorno alla preparazione pel carmino d'indaco.

(Muster Zeituny XIX, 249 e 253).

E. REICHERT — Mezzo per condensare completamente, nella distillazione, i vapori dell'etere. (Zeitschr. Anal. Chem. 1X, 23).



# 354

# B. RADZISZEWSKI – Intorno all'acetato di fenile.

(Ber. der Chem. Gesellsch. III, 198 e 648). J. LÖWR – Applicazione speciale della glicerina in dimostrare e determinare lo zucchero d'uva.

La glicerina, in presenza della potassa o della soda, possiede la proprietà di sciogliere una considerevole quantità di ossido rameico idrato, cosicchè la soluzione aquosa di qualunque siasi sale rameico non da alcun precipitato con eccesso di potassa o soda caustiche, una volta che vi fosse aggiunta una piccola quantità di glicerina. Una tale soluzione presenta alcuni vantaggi, quando si faccia di applicarla alle determinazioni dello zucchero, e sono: la pronta sua preparazione, il non presentare tendenza alcuna ad ammufflre, ed il possedere (a quanto sembra) una più grande stabilità sotto l'influenza della luce diffusa. Per apparecchiarla orendonsi 16 grammi di solfato di rame puro, lo si scioglie in 64 grammi di acqua, e vi si aggiungono a poco a poco, così da impedire un' innalzamento di temperatura, C. C. 80 di liscivio di soda della densità 1.34 (ossia 112 grammi incirca), e per ultimo vi si versano da 6 ad 8 grammi di glicerina, agitando sino a tanto che la soluzione sia completa. Quando non si avesse alla mano un liscivio della indicata concentrazione, se ne misura un determinato volume di quello che si avesse a propria disposizione, e se ne aggiunge alla soluzione di rame pura tanto che basti a dar formazione all'idrato ed a comunicare al liquido reazione alcalina. Allora vi si aggiunge altrettanto liscivio quanto è il volume del primo adoperato, e si procede del resto come sopra.

(Zeitschr. für anal. Chem. IX, 20 e 224).

IL. TOPSÖB – Determinazione del cloro, bromo e iodio nelle loro combinazioni col platino. (Zeitschr. anal. Chem. IX, 30).

F. A. FLUCKIGER - Sopra la licoctonina.

Hübschman rinvenne nell'Aconitum Lucoctonum un alcaloide, del guale il Plückiger ebbe un saggio, che gli servi per le notizie che, intorno al medesimo, possiamo qui riferire. Esso cristallizza in aghi e prismi leggieri perfettamente bianchi, ha decisa reazione alcalina, ai 98° si agglomera, e dai 100° a 104 fonde, seza perdita alcuna di peso, in un liquido scolorito o lievemente gialliccio, il quale col raffreddamento si rappiglia in massa amorfa. Quando quest'alcaloide fuso venga a contatto dell'acqua od anco del suo vapore, si conforma di nuovo in cristalli, senza che anche in questo caso si palesino differenze di peso. Facilmente solubile nel cloroformio, col rapido evaporare di questo, si separa sotto forma di una vernice scolorita che diviene cristallina umettandola con acqua. Sciogliesi nel solfuro di carbonico, dal quale, assogget tato a lenta evaporazione, ottengonsi di nuovo separati i cristalii prismatici; così pure è sufficientemente solubile nell'etere, dal quale cristallizza poi a modo di lungli pennacchi. Lo sciolgono pure in quantità rilevante, particolarmente quando si faccia intervenire un mite scaldamento, lo spirito di vino, l'olio di trementina, l'alcoole amilico, l'olio di mandorle, l'etere del petrolio. La solubilità sua nel cloroformio serve a farlo riconoscere in confronto della pseudaconitina, che vi è ben poco solubile, e la solubilità sua nell'etere di petrolio il fa distinguere dall'aconitina che non vi si scioglie. Una parte di licoctinina si scioglie in parti 800 di acqua a 17º, ed in parti 500-600 di acqua bollente. La soluzione calda fatta raffreddare a 0º non abbandona punto di licoctonina. La prefata soluzione acquosa, quand'anche allungata, ha reazione alcalina sul tornasole arrossato e sapore amaro. Non precipita col sublimato, col cianuro di platino e potassio, col cloruro di platino, col cianuro di argento, e potassio, coll'acido fosfomolibdico, coll'ioduro nè col bromuro di potassio; è invece precipitata dal tannino, dal bromuro di mercurio, dell'ioduro di cadmio e potassio, dell'ioduro di bismuto e potassio, dall'ioduro iodurato, e dal bromuro bromurato di potassio, dall'acqua di bromo, e di preferenza poi dall'ioduro di mercurio e potassio. Il precipitato dato da quest'ultimo, tramutasi già nello spazio di un' ora in laminette cristalline, mentre altri alcaloidi (come la coniina, la nicotina ecc.) richieggono per ciò un tempo ben più lungo. I cristalli si sciolgono facilmente nell'alcool caldo ed appresso vi si separano. La soluzione allungata che sia ad 8000 parti non riesce più intorbidata da questo reagente, ma peraltro dopo un quarto d'ora i cristalli veggonsi formati; allungata in 20,000 parti incontrasi ben nitidi i cristalli dopo dodici ore; cessano poi dal formarsi quando l'allungamento sia portato alle 30,000. La soluzione acquosa dalla licoctonina (1:609) non viene precipitata dal bromuro di mercurio e potassio; ma anche in questo caso però si ottiene, dopo un giorno, un precipitato cristallino. Invece soluzione acquosa dell'aconitina e ugualmente precipitata tanto dal bromuro di mercuirio e potassio, quanto dal corrispondente ioduro, ma nè l'uno nè l'altro dei due precipitati cristallizzano.

Qui l'autore continua a indicare i caratteri dei vari altri precipitati dati dalla licoctonina cogli altri sopra menzionati rengenti, ed a tracciare i limiti di quelle reazioni. aggiunge a ciò il nessun coloramento da essa presentata sotto l'azione degli acidi solforico, nitrico, cromico, e fosforico concentrato; e termina coll'additate alcuni sali della medesima. (Arch. Pharm. 191, 208).

W. HEINTZ — Modo di agire, verso l'ammoniaca, del fosfato di magnesia ed ammoniaca in soluzione acidulata con acido cloridrico. (Zeitschr. anal. Chem. IX, 16).
 W. BEINIGE — Nuovo metodo di determinazione dell'iodio.

(Zeitschr. anal. Chem. IX, 39). SEPULERE BD OHRESSER – Fabbricazione di un porfido artificiale, mediante le scorie degli alti forni. (Polyt. Centr. Blatt. XXIV, 483).

Sopra una nuova lampada a gas per i laboratorii ecc.

(Polyt. Centr. Blatt. XXV. 262).

Questa lampada fu ideata ed introdotta in Londra dai sigg. Delheid o Bergè, e non consiste senonchè in mia modificazione di quella del Bunsen.

A. MUELLER. - Colore rosso per impressioni ottenuto con alizarina artificiale.

Trovasi descritto il metedo con cui applicare all'impressione dei tenuti questa materia colorante, che trovasi apprestata sotto forma di pasta, e che l'autore dinota col nome di Anthracen-Alizaria. È un colore chè si comporta a modo dell'ordinario rosso di Adrianopoli tanto verso la luce, come verso l'aria, ed il sapone.

> (Comunicato dall'autore). G. Bizio.

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.

#### Anno IV, 1871-Fascicolo 7º e 8º.

112. L. SCHAEFFER — Sopra il bromal e i prodotti secondarj della sua fabricazione, 5° 366.

I prodotti dell'azione del bromo sull'alcoal furono esaminati da Loewig (Ann. Chem. Pharm. 3, p. 288:: l'autore li ha sottoposto ad uno studio accurato. Nelle sue sperienze ha fatto agire sull'alcoal il bromo in varore e in quantità relativamente più piccola di quella indicata da Loewig. Il prodotto grezzo fu prima scaldato a bagno maria; la parte che così distilla contiene bromuro di etile, HBr, piccola quantità d'etere acetico, e un poco di bromo. Il resto fu separato in tre frazioni 400-130°, 165°-180, e sopra 480°, di cui la prima è principalmente una soluzione acquosa di HBr.

Dalla porzione 465.480° fu separato il bromal, il quale sciolto nell'acqua e cristallizzato più volte fornì l'idrato puro. Il bromal bolle a 472.473° ed è ancora liquido a-20°; l'idrato si fonde a 53°, 5 (non al colore della mano come aveva detto Locwig) r non può distillarsi senza che si scomponga.

Il bromal dà con l'alcool un composto  $C_2Br_3OH+C_2H_6O$  cristallizzato in aghi fusibili a 44°; si combina col solfito in un composto cristallizzato in piccoli aghi incolori. La parte insolubile nell'acqua della frazione 165-180 agitatata ripetute volte con acqua per liberarla dal bromal che ancora contiene, è costituita di bromoformio bollente a 145-160° e di un poco di tetrobromuro di carbonio.

La frazione sopra 200° fu trattata con acqua, e fu separata la parte insolubile dalla soluzione acquosa acida; quest'ultima neutralizzata con carbonato baritico, forni un sale solubile il quale purificato consiste in bibromoacetato baritico. Da questo sale scomposto con la quantità necessaria e sufficiente di  $H_2$  SO<sub>4</sub>, e svaporando la soluzione prima a b. m. e poi nel vuoto, fu ottenuto l'acido bibromacetico. Quest'acido già preparato da Perkin e Duppa fu sottoposto dall'autore ad un attento esame. L'acido bibromacetico forma masse cristalline dure, e deliquescenti, si fonde verso 45-50° e bolle con leggiera scomposizione a 232 234°; i suoi sali eccettuati il mercurioso e l'argentico, sono solubili nell'acqua e nell'alcool e cristallizzano bene. L'etere etilico holle a 192°; quest' etere scaldato con animoniaca alcoolica dà cristalli di bibromo acetamide fusibili a 156°.

La parte insolubile nell'acqua separata dall'acido bibromacetico cristallizza pel raffredamento, e dopo la purificazione forma dei cristalli bianchi fusibili a  $92^\circ$ ,5 e volabili a 188-189, di tetrobromuro di carbonio CBr<sub>4</sub>.

L'autore infine ossidando con l'acido nitrico fumante il bromal ha preparato dell'acido tribromacetico; il quale si fonde a 130° e bolle scomponendosi a 245°. Cristallizza nel sistema monoclino; i suoi sali tranne l'argentico ed il mercurioso sono solubili nell'acqua e l'alcool si scompongono facilmente in bromoformio e carbonato.

113. A. W. HOFMANN. — Sull'azione dell'idrogeno fosforato sugl'ioduri di metile e di etile, p. 372:

Scaldando a 100° per 5 o 6 ore in tubi chiusi ioduro di metile saturo d'idrogene fosforato, si ottiene *iodidrato di trimetilfosfina e ioduro di tetrametilfosfonio* mentre si mette in libertà dell'acido iodidrico. Un miscuglio di vol di joduro di metile, con 1 volume di una soluzione cterea satura di joduro di zinco, saturato a -15° di gas idrogeno fosforato, e scaldato per più ore a 100°, fornisce gli stessi prodotti della reazione precedente.

Operando in modo simile col joduro di etile si ottiene del jodidrato di trietilfosfina e del joduro di tetraetilfosfonio.

L'autore scaldando alcool con ioduro di fosfonio (Vedi p. 189) in differenti rapporti e variando anche la temperatura e la durata dello scaldamento non riusci a produrre le fosfoammine primaria o secondaria, le quali però potè ottenere con un processo che descrive rà prossimamente.

114. H. L. BUFF. - Sopra i cresoli del catrame del carbon fossile, p. 378.

L'autore ha cercato di ottenere il cresol puro dal catrame del carbon fossile. Con soluzioni frazionate nella soda, precipitazioni frazionate con HCl, ripetute distil azioni frazionate ottenne un prodotto bollente costantemente a 204 203°, il quale per l'azione del cloruro di benzoile fornì due composti diversi : uno solido, fusibile a 70.70°,5 identico al benzoato di paracresol di Engelhardt e Latschninoff, e che fornisce paracresol puro fusibile a 34°; l'altro liquido bollente verso 360°, dal quale può separarsi un cresol che fuso con potassa dà la reazione dell'acido salicilico, ed è perciò forse metacresol impuro.

115. LIMPRICHT & SCHWANERT — Sopra alcuni composti tolanici, p. 379.

Gli autori avevano ottenuto per altra via, cioè scaldando una molecola di toluilene con due molecole di PhCl<sub>5</sub> (con aggiunta di PhCl<sub>3</sub>O) a 170°, i due cloruri isomeri  $C_{14}H_{40}Cl_2$  preparati da Zinin per l'azione dello zinco sul tetracloruro di tolane  $C_{14}H_{40}Cl_4$  (Vedi p. 201): ambe le modificazioni colla potassa alcoolica a 180° danno tolan si trasformano, in parte l'una nell'altra per la distillazione.

Il tolan scaldato col percloruro di fosforo sembra dare anche due isomeri  $C_{14}H_9CI_3$ fusibili l'uno a 437-145° l'altro a 450°. Il tolan dà pure pel trattamento col bromo due isomeri  $C_{14}H_{40}Br_2$ , di cui l'uno fusibile 200 205° era già stato descritto dagli autori (Ann. Chem. Pharm 145, 348), e l'altro fusibile a 64° da Iena nella sua dissertazione inaugurale. Scaldando una qualunque di queste due modificazioni con acqua a 170-180° si forma sempre una certa quantità dell'altra. Per la distillazione secca la modificazione più fusibile si trasforma in gran parte nell'altra, la quale nelle stesse condizioni resta quasi inalterata

Gli autori non sono pervenuti a preparare l'alcool tolanico: scaldando a 120° il bromotolane con acetato di argento e acido acetico si produce un composto cristallino  $C_{14}H_{10}(C_2H_3O_2)Br$  fusibile a 107°, insieme a benzile e tolane; a 140-150° si formano queste due ultimi corpi solamente.

116. I. KACHLER. - Nuovi composti del gruppo della canfora, p. 380.

Per l'ossidazione della canfora con l'acido nitrico si sono ottenuti due acidi il canforico  $C_{10}H_{16}O_4$  e il canferinico,  $C_{10}H_{40}O_7$ , oltre ad una piccola quantità di tetronitrocanfora (W. Schlebusch,Berichte 1870, p. 591): l'autore operando in grandi quantità è riuscito ad isolare pure un composto liquido della canfora con l'acido nitrico, e un terzo acido cristallizzato in squame madreperlacee che si trova nell'acqua madre ed ha la formola  $C_9H_{12}O_5$ .

Se nel trattamento della canfora con acido nitrico (D=1.37) si condensano i prodotti che si volatilizzano si può raccogliere un olio leggiero che non può distillarsi senza scomposizione da solo, e che si scompone subito con l'acqua rigenerando canfora; i metalli, gli ossidi, l'ammoniaca l'anilina, il fenol ecc. lo scompongono separando la canfora, mentre l'acido nitroso agisce a suo modo ossidando, sciogliendo, nitrando ecc.; è solubile senza scomposizione nell'alcool e l'etere. L'analisi conduce alla formola  $2(C_{10}H_{16}O).N_{2}O_{5}$  (1).

117. V. MERZ E W. WBITH. - Sulla tioanilina e tiotoluidina, p. 384.

Scaldando anilina e solfo si sviluppa molto  $H_2S$ ; quando non si sviluppa più gas si toglie l'eccesso di anilina prima distillando al bagno ad olio e poi con una corrente di vapor d'acqua; allora rimane una massa che contiene insieme ad una resina indifferente una sostanza basica; facendo bollire con HCl diluito si scioglie la base ed in parte la sostanza resinosa, la quale si separa la prima nella precipitazione frazionata della soluzione cloridrica cogli alcali, e può quindi eliminarsi; si può anche svaporare direttamente l'estratto cloridrico a b. m. a completa secchezza e trattare il residuo con un grande eccesso di acqua, la quale lascia indisciolta la più gran parte della resina, le cui ultime stracce si tolgono poi per la precipitazione frazionata con gli alcali. La nuova base si separa dalla soluzione del suo cloridrato allo stato di un olio giallognolo che per lo più si solidifica subito : la sua analisi conduce alla formola  $C_{12}H_{12}N_3S$  e la sua formazione si esprime cosi:

 $\frac{C_{6}H_{5}AzH_{2}}{C_{6}H_{5}AzH_{2}} + S_{2} = H_{2}S + \sum_{C_{6}H_{4}AzH_{2}}^{C_{6}H_{4}AzH_{2}}$ 

La timoanilina scaldata a 180° in una corrente di H<sub>2</sub>S si scompone ricostituendosi anilina ed anche solfo: è quasi insulubile nell'acqua; dall'acqua bollente però cristallizza, dopo che il liquido è divenuto lattoso, in lunghi aghi bianchi lucenti; è solubile nell'alcool, l'etere e la benzina; ha reazione neutra e sotto l'acqua si fonde prima di 100°. Il cloridrato C<sub>12</sub>Az<sub>2</sub>S.2HCl-+2H<sub>2</sub>O, cristallizza dalla soluzione acquosa acidulata con HCl in lunghi prismi; è insolubile nell'alcool e l'etere, e si scompone sopra 200°. Il cloroplatinato C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Az<sub>2</sub>S.2HCl. PfCl<sub>4</sub> si ottiene dalle soluzioni concentrate allo stato di un precipitato giallo cristallino; il solfato C<sub>12</sub>H<sub>42</sub>Az<sub>2</sub>S.H<sub>2</sub>O, è poco solubile nell'acqua fredda: solubile nell'acqua calda o contente acido solforico e quasi in-

(1) Questo composto è analogo a quello ottenuto da Kekulé per l'azione dell'etilene sopra un miscuglio di acido nitrico e solforico (Berichte ecc. V. III, p. 329).

solubile nell'alcoole l'etere; cristallizza in aghi o in prismi: l'ossalato $C_{12}H_{12}Az_2S.H_2C_2O_4$  forma piccoli aghi incolori poco solubili anche nell'acqua bollente. La tioanilina forma anche dei sali basici; i sali normali hanno reazione acida; l'autore ne descrive le reazioni con una certa estensione.

Per l'azione del cloruro di acetile sulla soluzione della tioanilina nella benzina o scaldando la base con un eccesso di acido acetico si ottiene la tioacetanilide



corpo cristallizzato in agbi bianchi sottili, fusibile a 213°,5-215°; facilmente solubile nell'alcool bollente, poco nell'alcool freddo, ancor meno nell'etere e punto nell'acqua.

Scaldando la tionalina in soluzione alcoolica con solfuro di carbonio si ottiene una sostanza solida (tiosolfocarbanilide) che sembra un miscuglio di due prodotti diversi.

Gli autori infine esaminano anche la resina che si produce nell'azione del solfo sull'anilina, e suppongono ch'essa sia formata per eliminazione di  $H_2S$  da due molecole di tioanilina.

La toluidina si comporta collo zolfo in modo simile all'anilina dando luogo alla formazione della tiotoluidina; però siccome in questo caso la reazione avviene più facilmente non bisogna riscaldare al di sopra di 140°. La tiotoluidina cristallizza dall'alcool in lamine simili a quelle della naftalina e si fonde a 103°-103°,5. Il suo cloridrato è anidro e cristallizza in lunghi aghi lucenti o in prismi; il cloroplatinato si precipita dalle soluzioni concentrate in aghi gialli sottili; il solfato si precipita dalla soluzione alcoolica della base allo stato anidro, dall'acqua contenente  $H_2SO_4$  cristallizza con  $2H_2O$ , e si scompone facilmente per l'ebollizione con acqua.

In fine gli autori per l'azione del zolfo sulla benzina hanno ottenuto un olio dell'odore del mercaptano; e per l'azione del pentasolfuro di fosforo oltre ad un poco di sostanza oleosa, una sostanza solida simile alla naftalina che presenta tutfe le proprietà del difenile.

118. C. SCHORLEMMER — Sopra alcuni idrocarburi della serie del gas delle paludi, pag. 395.

L'autore ha ottenuto ed esaminato i seguenti idrocarburi:

•	Dal petrolio	Dagli acid	i CnH2n-204	Cosi detti radi- cali alcoolici	Dalla man- nite
C5H12	37-39,	-		-	
C6H14	69-70°	69°,5	Dipropile	69-71°	71°,5
C7H16	98 99°	100°,5			
-	-	-	-	-	Dal metilexil- carbinol
C8H18	123-124°	124°	• Dibutile	123-125°	124°

i quali sono normali; per alcuni la mostra infatti il modo di formazione (il dipropile e il dibutile furono p. es. ottenuti dai joduri degli alcooli normali corrispondenti), e per gli altri viene dedotto dalla loro trasformazione in alcooli e dall'ossidazione di questi.

119. TH ZINCKE - Sludj sul ditolile, p. 396.

L'autore avendo ottenuto (Vedi p. 283 di questo giornale) un idrocarburo  $C_{14}H_{14}$ (al quale dà ora il nome di benziltoluene) che nelle proprietà si avvicinava molto al ditolile ottenuto da Fittig, ha creduto necessario di fare uno studio esatto di questo ultimo. Per le sue esperienze impiegò bromotoluene solido; lo sciolse nell'etere e lo trattò con sodio raffreddando per diminuire l'energia della reazione. Estraendo con etere la massa ottenuta e distillando per separare questo solvente e il toluene che si rigenera, si ha un residuo sciropposo denso, il quale sciolto in poco etere e trattato con molto alcool per lo svaporamento dell'etere lascia deporre una grande quantità d'una sostanza solida, gialla, molto solubile nell'etere, il cloroformio e la benzina, ma poco nell'alcool; la soluzione filtrata liberata dall'alcool e distillata da un olio che in seguito cristallizza per la maggior parte. Questa sostanza solida compressa e purificata per cristallizzazioni dall'alcool e dall'etere, si depone per la lenta evaporazione della sua soluzione eterea in magnifici prismi lucenti appartenenti al sistema monoclino, fusibile a 121°, che l'autore prese in principio per stilbene; ma l'analisi, il comportamento col bromo e la forma cristallina non lasciano dubbio che questo composto è il paraditolile.

L'olio ottenuto in piccola quantità insieme alla sostanza cristallizzata bolle a 283-288° e possiede la composizione del ditolile (1).

120. ADOLFO SCHRÖDER — Ricerche sull'aldeide valerica, p. 400.

L'aldeide valerica fu preparata col metodo di Parkinson; bolliva a 92°,5 alla pressione di 758mm,2 ed essendo il termometro immerso nel vapore il peso specifico a 12°,5 fu trovato=0,768; la densità del vapore=43,06 (calcolata 43,00). Trattando l'aldeide valerica con un eccesso di cloro si ottiene un liquido insolubile nell'acqua, "bollente a 203-204°, della formola  $C_{10}H_{12}Cl_6O$  che può considerarsi come un prodotto di sostituzione del corpo  $C_{10}H_{18}O$  ottenuto da Fittig per l'azione della calce sull'aldeide valerica, da Rieth e Beilstein per l'azione dello zincoetile e da Borodin scaldando l'aldeide valerica sopra 240°. Questo composto clorurato ha un peso specifico di 4,397; con l'acido nitrico fumante dà un nitroprodotto che fornisce una base con lo zinco e l'acido cloridrico; trattato con la potassa alcoolica bollente perde 2HCl e dà un liquido che bolle a 208-210° della formola  $C_{10}H_{10}Cl_4O$ , ed ha a 14° un peso speci fico=1,272.

Se l'azione del cloro non si spinge troppo (24 ore per 200 di aldeide) e si raffredda, allora può separarsi un liquido bollente a 134-135°, la cui analisi e densità di vapore conducono alla formola  $C_5H_9ClO$ ; è insolubile nell'acqua, il suo p. s. a 14° è=1,108 e si combina coi solfiti alcalini; può considerarsi come manoclorovaleraldeide.

L'idrogeno solforato non agisce sull'aldeide valerica secca; però facendo passare  $H_2S$ in una soluzione di 1 p. di aldeide e 25 p. di acqua essa diviene lattosa e si trasforma dopo un certo tempo in una pottiglia di cristalli, che sono solfaldeide  $C_5H_{10}S$  come mostra l'analisi e la densità di vapore=50,76 mentre si calcola 51,00. La solfovaleraldeide cristallizza dall'etere in cristalli bianchi come la neve; si fonde a 69° e può sublimarsi nel vuoto senza che si scomponga.

In modo simile può ottenersi la selenovalelaldeide C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>Se fusibile a 56°,5.

121. W. PREYER - Analisi spettrale quantitativa, p. 434.

122. SIMA M. LOSANITSCH-Notizia sul tetranitrodifenile, p. 404.

Sciogliendo il dinitrodifenile ben cristallizzato nuovamente nell'acido nitrico fumante, o pure direttamente il difenile in un miscuglio di abido nitrico fumante e acido solforico, si precipita per l'aggiunzione dell'acqua una sostanza giallastra, amorfa, fusibile a 140°, che è tetranitrodifenile  $C_{12}H_6(NO_2)_4$ ; esso si riduce facilmente, sia col solfuro ammonico, sia con stagno e HCl, e sembra che dia due composti diversi  $C_{12}H_6(NO_2)_2$  (AzH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> e  $C_{12}H_6(AzH_2)_4$  che non è stato possibile di separare.

(1) Sappiamo che pure il signor W. Louguinine si è occupato in questi ultimi tempi in Firenze dello studio d'll'azione del sodio sul bromotoluene cristallizzato, e si proponera di pubblicare ora i risultati ottenuti.

E. P.

#### 360

#### ANDREA ARZRUNI-Studj sull'urea solfurata, p. 406.

L'autore ha ottenuto una urea solfurata contenente il benzoile invece di un atomo d'idrogeno: a questo scopo ha preparato del solfocianato di acido amidobenzoico, scaldando il solfato di quest'ultimo, in una capsula sul bagno maria, con acqua a solfocianato potassico: la soluzione ottenuta fu svaporata a secchezza e il residuo trattato con alcool, il quale scioglie il solfocianato prodottosi. Svaporando nuovamente questa soluzione, il solfocianato si trasforma nell'urea corrispondente; il residuo che si ottiene non è quasi più solubile nell'alcool; si scioglie anche poco nell'acqua fredda, e

può cristallizzarsi dall' acqua calda. La formola del nuovo composto è  $C_{7H_5O_2}^{(CS)}$  Az<sub>3</sub>;

scaldato perde H<sub>2</sub>S e dà probabilmente un composto C<sub>8</sub> H<sub>6</sub> Az<sub>2</sub> O<sub>2</sub>, già descritto da Menschutkin (Zeitschrift jür Chemie, 1869,52) col nome di ossibenzoilurea.

# 124. V. VON RICTER-Corrispondenza di Pietroburgo del 26 marzo, p. 408.

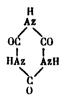
Seduta della società chimica del 4/16 marzo — S a b a n e j e ff ha studiato l'azione dell'acqua sul cloruro antimonioso: 1 mol. di ShCl<sub>3</sub> si scioglie in 1 4/2 a 2 mol. di acqua, aggiungendo più acqua si separa SbCl<sub>3</sub> inalterato; con una grande quantità di acqua vi è decomposizione, ed il precipitato contiene ossicloruro mischiato a SbCl<sub>3</sub>; trattandolo con etere o solfuro di carbonico si scioglie quest'ultimo e resta l'ossicloruro di composizione costante; per quantità di acqua da 2 e 45 mol. per 1 molecola di SbCl<sub>3</sub> si forma sempre l'ossicloruro SbOCl, ed il precipitato, sino a 10 molecole di acqua è cristallino (dopo un certo tempo). Se s'impiegano più di 4 parti di acqua per 1 parte di SbCl<sub>3</sub> il precipitato è nuovamente cristallino ed ha la formola Sb<sub>4</sub> Cl<sub>2</sub> O<sub>5</sub>; con più di 75 parti d'acqua il precipitato è amorfo e deve considerarsi come un miscuglio di Sb<sub>4</sub> Cl<sub>2</sub> O<sub>5</sub> e Sb<sub>2</sub> O<sub>3</sub>. Quel che precede vale per l'acqua fredda; con acqua bollente si ottiene tale composto: scaldando SbOCl in un tubo si separa SbCl<sub>3</sub> e si forma pure Sb<sub>4</sub> Cl<sub>2</sub> O<sub>5</sub>, Il quale ultimo si fonde pel riscaldamento trasformandosi a temperatura più alta in Sb Cl<sub>3</sub> e Sb<sub>2</sub> O<sub>3</sub>.

Basarow riducendo il cianurato potassico con l'idrogeno sviluppato dall'amalgama di sodio ha ottenuto formamide  $COH, Az H_2$ : questa reazione tende a mostrare che nel l'acido cianurico è contenuto il gruppo CO, NH e non quello CN.OH (1).

Rudnew nitrando l'acetoanilide ottenne la *dinitroacetoanilide*, e da questa una *dinitroanilina* che cristallizza da un miscuglio di alcool ed etere in grosse tavole fusibili a 175°, ed è identica alla dinitroanilina ottenuta nitrando Il *citraconeanilide*, e con quella ottenuta riducendo la *dinitrobenzina*: questa dinitroanilina fornisce com'è naturale dinitrobenzina, fusibile a 87°, identica a quella ottenuta direttamente dalla benzina.

I wan off Gayewsky e Pirogoff scaldando a 140° acido benzoico (50 gr.) e SbCl<sub>3</sub> (10 gr.) e facendovi passare cloro ottennero acido monoclorobenzoico fusibile

(1) La costituzione dell'acido cianurico potrebbe quindi rappresentarsi cosi:



a 132°; con un eccesso di ShCl<sub>3</sub> e di cloro a temperatura più alta si ottiene un miscuglio di acido benzolco di-e triclorurato e exaclorobenzina C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>.

Tawildarow (Berichte HI, 869) ossidando il xilene grezzo aveva ottenuto un acido  $C_8 H_8 O_2$  che disse pseudotoluico; uno studio ulteriore ha reso probabile ch'esso sia identico all'acido isotoluico che Ahrens ottenne ossidando il bromoxilene, sebbene il punto di fusione del primo sia a 85°, e il suo sale calcico cristallizzi con 3H<sub>2</sub>O.

Kirpitechoff: osservazioni sulle determinazioni volumetriche del rame con la soluzione di cianuro di potassio, e col solfuro di sodio in soluzione ammoniacale.

125. AD. LIEBEN - Corrispondenza di Torino del 23 aprile, p. 411.

Questa corrispondenza contiene prima di tutto il sunto delle memorie originali pubblicate nei primi due fascicoli della Gazzetta chimica italiana da p. 1 a p. 61, quello della memoria del signor F. Sestini sopra alcuni derivati del propionile di cui ci siamo già occupati (Gazz. chim. fasc. IV, p. 263) ed inoltre quanto segue:

R. Bellini: Sull'esistenza dell'acido cloridrico libero nel succo gastrico.

L'autore per dimostrare la presenza dell'acido cloridrico libero (d'altrone generalmente ammessa) nel succo gastrico, si fonda sopra l'esperienza che somministrando del cianuro mercurico ad un coniglio si hanno i fenomeni dell'avvelenamento con l'acido cianidrico e nello stomaco vi è quest'acido in libertà in relazione al fatto che gli ossiacidi non scompongono il cianuro mercurio, mentre esso è scomposto dagl'idracidi, fra i quali però il bromidrico, iodidrico e solfidrico non esistono normalmente nella cavità dello stomaco.

L'autore cerca pure di mostrare che l'acido cloridrico non solo è un prodotto di secrezione, ma che deriva anche dalla decomposizione dei cloruri àlcalini, che ha effetto nella cavità dello stomaco in grazia dell'azione su di essi dispiegata dall'acido lattico. (Nuoro Cimento [2], IV, p. 28).

Egidio Pollacci: Della scoperta del manganese come elemento integrale del sangue.

L'autore ha rinvenuto il manganese costantemente nel sangue, nel latte e nelle uova di gallina. Nelle ceneri di gr. 300 di sangue in quelle di una quantità più piccola di latte, come pure nelle ceneri di un sol uovo si può con certezza constatare il manganese. L'autore deduce da ciò che il manganese non si trova accidentalmente, ma è un costituente essenziale dell'organismo. (Nuoro Cimento [2] IV, p. 41 e p. 49).

E. Bechi ha fatto le analisi del berillo dell'Elba e della turmalina dell'isola del Giglio, ed ha trovato che il berillo dell'Elba differisce da tutti gli altri perchè contiene cesio, molta allumina e poca glucina, anzi due minerali, che dal prof. Meneghini furono caratterizzati alla forma come berillo, non contenevano punto glucina; uno era silicato di allumina puro, l'altro conteneva inoltre calce e magnesia.

G. Campani all'occasione dell'esame di una urina diabetica osservò che l'acetato basico di piombo contenente piccole quantità di saii di rame (acetato) è un reagente sensibilissimo pel glucoso, come pure inversamente l'acetato basico di piombo col glucoso possono servire a constatare piccolissime quantità di rame. Il miglior modo per ricercare il glucoso con questo mezzo consiste nel riscaldare in un tubo da saggio 5 o 6 c.c. di una soluzione concentrata (24 B) di acetato basico di piombo rameico quasi sino all'ebollizione, ed aggiungere poi mediante una pipetta uno strato di urina della spessezza di mezzo centimetro: se l'urina contiene 1/2 p. 0/0 di zucchero nel punto di contatto dei due liquidi si manifesterà uno strato rosso; se l'urina contiene solo 1/40 p. 0/0 di glucoso allora lo strato sarà colorato in giallo.

(Rivista scientifica di Siena 1871, e Nuovo Cimento [2], IV, p. 254).

Il prof. Filopanti, ha pubblicato un opuscoletto per proporre uno nuovo sistema di nomenclatura ch'egli raccomanda di prendere in seria considerazione. Batti ma ascolta, diceva Temistocle. Ridete, ma poi riflettete dice il Filopanti.

Le quattro vocali a, e, i, o, sono impiegate a rappresentare i quattro elementi idrogeno, ossigeno, azoto o carbonio in ordine dell'atomicità. I nomi degli altri corpi si fanno clascuno con quattro lettere, di cui la prima è costantemente la *u*, l'ultima una vocale indicante l'atomicità, e nel mezzo due consonanti tolte dal nome ordinario del corpo; così *ucra* significa cloro, *ucle* calcio ecc.

In quanto ai nomi dei corpi composti si deducono dalle formule atomistiche attualmente in uso, riunendo in una parola i nomi dei corpi semplici costituiti nel modo sopradetto, e interponendo per esprimere il numero degli atomi coefficienti che si formano assegnando dei valori numerici alle seguenti consonanti:

b;	C;	d;	e;	f	l; m; n; o; p.
ʻ <b>i</b> ;	2;	3;	4;	5	6; 7; 8; 9; 0.

Con questa regola il nome dell'acqua sarebbe beca.

La lettera s al principio o nel corso della parola indica un composto ipotetico; la t significa un numero generico. Per esprimere poi altre proprietà dei corpi come l'acidità, o la basicità, possono impiegarsi dei piccoli segni, accenti p. es.

H. Pacinotti propone di utilizzare come concime minerale delle ostriche fossili che si trovano abbondantemente in Toscana, e che secondo le sue analisi sono principalmente formale di carbonato calcare, con fosfato ed un poco di solfato di calce.

(Nuovo Cimento [2] IV, p. 212).

Prima di porre fine a questa corrispondenza il prof. Lieben dà un cenno delle esperienze fatta da lui insieme a Rossi per la trasformazione dell'acido formico in alcool metilico per le quali vedi Gazz. Chim. Ital. p. 164.

126. R. GERSTL-Corrispondenza di Londra del 29 aprile, p. 417.

Questa corrispondenza contiene le cose seguenti :

C. H. Gill: Sopra alcuni composti dei sali metallici collo zucchero di canna-Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 293.

Roscoe: Sull'uso dell'analisi spettrale nel processo Bessemer per la preparazione dell'acciajo: lezione fatta nel • Iron and Steel Institute. •

È conosciuto che nella fabbricazione dell'acciajo col processo Bessemer il soffiamento deve cessarsi esattamente nel momento in cui il carbone è consumato; questo istante si stabilisce colla diminuzione della flamma. Però riesce più facile di determinare la fine dell'operazione, se invece di esaminare l'intera flamma si esaminano le sue parti componenti, o in altre parole se la flamma non si osserva ad occhio nudo, ma per mezzo di un prisma. La flamma Bessemer dal cominciamento alla fine coi due metodi di osservazione presenta i seguenti fenomeni:

Tempo in minuti	Veduta ad occhio nudo	Veduta collo spettroscopio
(Primo stadio)		
0-4	Non si vede flamma.	Spettro debole continuo pro- veniente da scintille di me- tallo rovente,
<b>&amp;—6</b>	Piccola flamma aguzza.	Spettro splendente con la ll- nea del sodio. — Sfavilla- mento.
6—8	Fiamma variabile con esplosioni.	Spettro luminoso, linea del sodio permanente, linea ros- sa del litto e le due linee del potassio.
(Secondo stadio)		-
8-10	Fiamma densa lumi- nosa.	Le linee sopra cennate e li- nee luminose del carbonio nel rosso, verde e azzurro.



Tempo in minuti	Veduta ad occhio nudo	Veduta collo spettroscopio		
10-14	Flamma ancor più lumi- nosa, ma meno densa.	Le linee luminose del car- bonio nel verde più distinte di prima.		
(Terzo stadio)		-		
14-16	Fiamma meno luminosa e più piccola.	Le linee del carbonio nel ver- de diventano indistinte.		
16-18	La flamma diminuisce. Il soffiamento è ces- sato.	Le linee luminese nel verde spariscono improvvisamen- te, lo spettro è continuo.		

263

Oltre di queste linee nella fiamma Bessemer sono sensibili quelle dei ferro, manganese, idrogeno e azoto. Ora, dice il Roscoe, sono le linee sopracitate veramente quelle del carbonio? E se è così perchè si trovano nello spettro della fiamma di Bessemer linee che noi non possiamo ottenere in nessun modo artificialmente dal carbone? Il prof. Roscoe ivi suppone il carbonio in una speciale modificazione. Lo spettro della fiamma Bessemer è anche visibile in quelle belle fiamme che si sviluppano gettando la ghisa bianca nelle masse di ferro, ed è anche visibile per certo tempo nello schiuma degli alti forni, soffiando dell'aria calda dal fondo del forno.

Odling: Sulla teoria del flogisto rinata; lezione fatta alla . Royal Institution..

127. Brevetti per la Gran Brettagna e l'Irlanda, p. 422.

128. A. W. HOFMANN-Sopra i derivati dell'idrogeno fosforato corrispondenti all'etilammina e alla dietilammina, p. 430.

Riscaldando da 6 a 8 ore ad una temperatura che non superi 150° in tubi chiusi un niscuglio di 1 parte di ossido di zinco, 4 parti d'ioduro di fosfonio e 4 parti d'ioduro di etile, il contenuto del tubo si trasforma in una massa cristallina appena colorata e si osserva uno sviluppo gassoso all'apertura del tubo: il prodotto principale della reazione è *iodidrato di etilfosfina*, il quale forma coll'ioduro di zinco prodottosi un composto doppio. La reazione che avviene può esprimersi così:

# $2C_{2}H_{5}I + 2(H_{3}P,H_{1}) + ZnO = 2[(C_{2}H_{5})H_{2}P,H_{1}] + ZuI_{2} + H_{2}O.$

Contemporaneamente si forma pure della dietilfosfina.

Per separare le due basi l'autore si fonda su di ciò che il sale della fosfina primaria per l'azione dell'acqua si scompone, precisamente come il joduro di fosfonio, formandosi HI che resta sciolto e mettendosi in libertà la base, mentre l'iodidrato di dietilfosfina resiste all'acqua anche bollente, ed ha bisogno degli alcali per decomporsi. Basta quindi fare bollire con acqua, dentro un apparecchio pieno d'idrogeno, il prodotto della reazione, e condensare in un apparecchio ben raffreddato il gaz che si svolge per avere la monoetilfosfina, che si ha pura distillandola sulla potassa. Quando non si sviluppa più gaz si aggiunge una soluzione di soda e si ricava per distillazione la dietilfosfina.

La monoetilfosfina è un liquido mobile, insolubile nell'acqua, e più leggiero di questo liquido, senza colore, rifrange fortemente la luce, e bolle a 25° ed è senza azione su colori vegetali, l'odore è simile a quello dei formonitrili ma meno persistente. I vapori dell'etilfosfina distruggono il sughero come fa il cloro, e fanno divenire il caoutohouc tra-parente privandolo della sua elasticità. L'etilfosfina s' inflamma col cloro, il bromo e l'acido nitrico fumante; col solfo e l'idrogeno solforato da composti liquidi; cogli acidi cloridrico, bromidrico e iodidrico concentrati forma i corrispondenti sali; la soluzione del cloridrato dà col cloruro di platino un sale di un magnifico rosso cremisino che si separa in aghi. Il più bel sale dell' etilfosfina è l'iodidrato, il quale si presenta in tavole quadrate bianche, che in una corrente d'idrogeno si sublimano già alla temperatura dell'acqua bollente. La dietil/osfina è un liquido trasparente, neutro, che galleggia sull'acqua; bolle a 85°, il suo odore è penetrante. Si combina all'ossigeno con molta energia; col solfo e l'idrogeno solforato dà composti liquidi. La dietilfosfina si scioglie facilmente negli acidi, dando sali difficilmente cristallizzabili, ad eccezione del jodidrato; il cloroplatinato cristallizza in bei prismi giallo arancio.

129. LOUIS HENRY — Azione del percloruro di fosforo sull'etilalcoolato di clorale, pag. 435.

L'autore aveva ottenuto in questa reazione (Vedi p. 100) un composto

#### CCl3-CHCl-C2H50

della composizione di un etere etilico tetraclorurato.

Jacobsen nella sua memoria sui derivati clorurati dell'etere (Vedi p. 190) a proposito dell'etere tetraclorurato di Malaguti dice in una nota, chè questo composto sembrerebbe identico a quello di Henry e che è improbabile che l'ultimo resista all'azione dell'acqua e della soda come Henry aveva asserito. Henry ripetendo le proprie esperienze le riconferma completamente; il composto ch'egli ottiene bolle a 188-190° sotto la pressione di 755 mm: con l'acqua si scompone molto lentamente anche a caldo; la sua densitá di vapore determinata col metodo di Hofmann, alla temperatura di 185° fu trovata=7,3982 mentre la teoretica è 7, 7653.

Senza dubbio questo corpo è diverso dall'etere tetraclorurato ottenuto direttamente per l'azione dei cloro sull'etere, al quale forse compete la formola

$$CHCl_2 - CCl_2 - C_2H_5O.$$

130. A. A. DE AGUIAR E AL. G. BAYER — Studj sulla naftazarina (seconda memoria), pag. 438.

Gli autori nella loro precedente memoria sulla naftazarina di cui fu dato un sunto a p. 193 di questo giornale, avevano detto che quando questa sostanza si forma per l'azione del solo acido solforico sulla binitronaftalina, senza intervento dello zinco, non si sviluppa acido solforoso come ha lungo quando si usa lo zinco, e diedero la seguente equazione per la produzione della naftazarina.

# $C_{10}H_6(NO_2)_2 = C_{13}H_4(HO)_2O_2 + N_2$

Però avendo ora fatto l'analisi del gas che si svolge, trattando dinitronaltalina con l'acido solforico, trovarono che è formato di 86,45 parti di SO<sub>2</sub>; 7, O<sub>4</sub> di N; e 6,54 di CO<sub>3</sub> in modo che l'equazione data non rappresenta il vero.

Gli autori si occupano pure dello studio di una sostanza nera che era già stata osservata, tanto da loro quanto da Lieberman, nella preparazione della naftazarina. Il prodotto della reazione dell'acido solforico sulla dinitronaftalina è gettato nell'acqua ed è separata la soluzione azzurra dal precipitato nerastro, il quale sovente fu bollito con acqua acidulata con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, per lo chè passa nella soluzione niolta ammoniaca, poi si getta sopra un filtro e si scloglie nella soda; filtrando questa soluzione alcalina resta sempre un piccolo residuo.

La soluzione alcalina con  $H_2SO_4$  dà un precipitato il quale lavato bene con acqua e seccato a 100° ha la composizione  $C_{10}H_3(OH)_3O_2$  del triossinaftochinone: questa sostanza può anche prodursi per l'azione dell'acido solforico sulla naftazarina pura, con sviluppo di SO<sub>2</sub> e può rappresentarsene così la formazione:

# $C_{10}H_4(HO)_2O_2 + SO_4H_2 = C_{10}H_3(IIO)_3O_2 + SO_2 + H_2O_2$

Il triossinaftochinone allo stato secco ha uno splendore metallico rossastro, in questo stato amorfo non può sublimarsi, si scioglie negli alcali con colore azzurro-vio-



letto, colora l'acqua bollente in rossastro debole, ed è un poco più solubile nell'alcool bollente: ridotto colla limatura di zinco fornisce naftalina.

In una operazione che su più spinta si ottenne una sostanza che sembrava alla composizione elementare un miscuglio di tri- e tetraossinastochinone.

La soluzione azzurra sopra cennata, lascia deporre come è noto della naftazarina per l'ebollizione, questa si forma anche a freddo, però più lentemente, mentre il colore si muta in rosso. In questo liquido azzurro la naftazarina non esiste punto formata, perchè in esso prima dell' ebollizione si trova poca ammoniaca, e dopo molta; togliendo da esso l'acido solforico col carbonato di barite resta una soluzione neutra azzurra-violetta, la quale contiene barite; acidificato questo liquido resta azzurro, ciò che mostra che il colore non deve attribuirsi alla naftazarina sciolta per mezzo dei carbonati; scaldande il colore passa in rosso, si forma ammoniaca, e può constatarsi la produzione della naftazarina colle sue reazioni caratteristiche.

Se tale corpo difficile ad isolarsi sia in azo o un amido-composto non è stato determinato, però è più probabile che sia l'ultimo a causa della forte riduzione che prova l'acido solforico per la sua azione sulla dinitronaftalina, ed allora la trasformazione in naftazarina potrebbe reprimersi così:

# $C_{10}H_4(AzH_2)_2O_2+2H_2O=C_{10}H_4(HO)_2O_2+2AzH_3$

Abbondando la soluzione baritica acidulata di questo corpo o pure la soluzione azzurra primitiva per alcune ore, allora si depone un secondo composto azotato diverso che da pure naftazarina con formazione di ammoniaca.

431. A. FITZ. - Sull'olio del seme dell'uva, p. 442.

I semi dell'uva contengono dal 15 al 18 p.0 $/_0$  di un olio grasso; ii quale fu saponificato con potassa; il sapone ottenuto fu scomposto con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; si separò uno strato oleoso che si solidifica; esso venne fuso più volte con acqua, sciolto nell'alcool e precipitato parzialmente con una soluzione alcoolica di acetato di piombo. La prima porzione precipitata si scioglie parzialmente nell'etere caldo, le successive si sciolgono completamente.

L'acido separato dalla parte insolubile della prima porzione precipitata, si fonde a 64°, e fornì all'analisi dei numeri che lo fanno considerare come un miscuglio di acido palmitico e stearico. L'acido separato dal sale di piombo solubile nell'etere ha caratteri dell'acido erucico; è noto però che secondo le sperienze di Darby e Haussknècht il sale di piombo di quest'acido è insolubile nell'etere, mentre secondo Otto è facilmente solubile; queste contradizioni secondo l'esperienze oppositamente istituite dall'autore dipendono da ciò che l'erucato di piombo è difficilmente solubile nell'etere freddo (1 gr. in 430 cc. di etere a 16°) mentre si scioglie bene a caldo (1 gr. in 17 c. c. all'ebollizione). Le ultime precipitazioni coll'acetato di piombo costituivano una massa semifluida untuosa che non fu esaminata con attenzione.

Quindi l'olio del seme di uva è formato dei composti glicerici (la glicerina fu ottenuta quasi nella quantità teoretica) degli acidi palmitico, stearico, erucico e di un acido (o miscuglio di acidi) i cui sali di piombo e bario sono masse untuose.

L'autore conferma l'osservazione di Websky e di Haussknecht che l'acido erucico si trasforma coll'acido nitroso in un acido differente (acido brassinidico) della stessa composizione: Otto non aveva potuto ottenere questa modificazione.

Otto aveva fuso l'acido erucico con potassa, ma ottene risultati negativi; l'autore ha invece ottenuto acido arachidico  $C_{20}H_{40}O_2$  e acide acetico.

L'autore fa osservare che l'acido erucico  $C_{22}H_{40}O_2$  fuso con la potassa si scinde in due parti disegnali, mentre l'acido benoleico derivato da esso si spezza per l'azione dell'acido nitrico in due parti contenuti ciascuna 11 atomi di carbonio, e che un fatto simile si presenta coll'acido stearoleico derivato dall'oleico, il quale coll'acido nitrico si scinde in due parti contenenti ciascuna 9 atomi di carbonio (Overbeck), con la potassa, se-

condo Marasse, si spezza prima in due molecole una con 16, l'altra con 2 atomi di carbonio, delle quali quella con 16 at. di carbonio per un più forte riscaldamento si scinde ancora in due parti una con 14 l'altra con 2 at. di carbonio.

132. F. MUCK-Sopra un nuovo modo di formazione dell'acido tritionico, p. 448.

Per l'azione del solfato di ammoniaca sul solfuro di munganese si forma dell'acido tritionico, che fu riconosciuto alle sue reazioni, ma non potè isolarsi.

A. BAUER-Sopra alcune leghe, p. 449.

2 parti di piombo fuso con 1 parte di mercurio danno uno amalgama che sottoposto all'azione dell'acido acetico e del carbonico sino a che si formava biacca e acetato piombico, fornì all'analisi numeri che conducono alla formola  $Hg_3Pb_2$ ; questo amolgama è solido, cristallino ed ha a 17º una densità=12,49.

Una lega di piombo e palladio Pd<sub>3</sub>Pb si forma fondendo i parte di piombo granulato con più di 1 parte di lamina di palladio; è cristallina, grigio-acciajo ed ha un peso specifico=11,253.

Leghe di piombo con oro e argento non poterono ottenersi.

Una lega di zinco e rame che si trovava all'ufficio del saggio delle monete, fu analizzata dal signor Franz Hoffman e aveva la composizione espressa dalla formola Cu<sub>3</sub>Zn.

134. JOH. STINGL—Analisi di pietre, p. 45.

135. K. VIERORDT-Sull'analisi spettrale quantitativa, p. 437.

136. Adolfo BAEYER – Sulla galleina, p. 457.

Scaldando acido piragallico con acido ftalico, o meglio con anidride ftalica per alcune ore a 190-200°, il liquido in principio scolorito si colora in rosso e diventa dopo breve tempo quasi opaco: il prodotto si scioglie nell'acqua calda, dando una soluzione rosso oscura, da cui si depongono pel raffreddamento cristalli piccoli granulosi di una nuova sostanza colorante che l'autore chiama galleina.

La galleina è rosso-bruna per riflessione, azzurra per rifrazione: nell'acqua calda è poco solubile, nella fredda quasi insolubile, nell'alcool si scioglie bene con colore rosso-oscuro, nell'etere è pochissimo solubile senza colorazione: la potassa la scioglie dando un magnifico iiquido azzurro che diventa scolorito dopo un certo tempo; l'ammoniaca dà una soluzione violetta ecc.

La galleina presenta in tutti i suoi caratteri la più grande simiglianza con l'emateina, tanto l'una che l'altra derivano dall'acido piragallico; l'una si forma da esso per sintesi, l'altro lo dà per la fusione con la potassa: inoltre dello stesso modo che l'emateina dà per l'azione dei riduttori l'ematoxilina, può dalla galleina per riduzione in soluzione acida ottenersi la galliina, sostanza scolorita ben cristallizzata, che a sua volta con l'ammoniaca ritorna in galleina.

Per la formola della galleina l'autore dice solo ch'essa contiene meno idrogeno dell'emateina.

Oltre all'acido ftalico per la fusione con l'acido pirogallico danno la galleina: l'acido trimensico, il piromellitico, il prenitico e l'aldeide benzoica, mentre l'acido tereftalico, il benzoico, l'ossalico e il succinico sono senza azione.

137. V. VON RICTER—*Ricerche sulla costituzione dei derivati della benzina*, p. 459 (1) Le relazioni d'isomeria dei derivati della benzina sono di grande interesse per la teoria della chimica costituzione, poichè da esse probabilmente possono dedursi nuove considerazioni sopra il collocamento degli atomi. Ma sebbene siano state in questi ultimi tempi soggetto di numerose ricerche, pure non sono state definitivamente stabilite. L'attuale nostra teoria dei composti della benzina è fondata sulla costituzione simmetrica della benzina rappresentata coll'esagono regolare; i fatti su cui è basata consistono nell'esistenza di tre serie isomere per i derivati con due gruppi sosti-

(1) Di questa memoria per l'importanza dell'argomento di cui tratta abbiamo creduto bene di darne la traduzione.



tuenti: dalla base della teoria esagonale ne viene ora il problema di determinare per tutti i derivati della benzina (e primieramente per quelli con due gruppi) la posizione dei gruppi nel nucleo della benzina.

A me sembra, che questo problema spesso sia stato risoluto un poco precipitosamente. Così si ammette ordinariamente, sovente anzi si prende come prova, che nel chinone i due atomi di ossigeno occupano posti contigui; questa supposizione è stata dedotta da C. Grabe solo sopra considerazioni geometriche, ma non esiste su di ciò alcuna prova.

Come sola base per la determinazione dei luoghi chimici nella benzina servono sin ora i tre acidi ftalici. Quindi per determinare anzitutto la costituzione dei derivati della benzina con due gruppi, bisogna scoprire per essi una trasformazione diretta o Indiretta in uno degli acidi ftalici.

Tuttavia una tale trasformazione non può essere presa come decisiva, poichè nelle diverse reazioni può aver luogo la trasposizione di un corpo in uno di un'altra serie. Che simili trasformazioni, le quali nel gruppo dei corpi grassi si osservano più di frequente, abbiano anche luogo nel gruppo aromatico, è stato scoperto primieramente da Kekulé per l'acido metafenolsolforico. lo mostrerò in ciò che segue che esse sono più frequenti, e lo mostrerò anzitutto per la bibromobenzina.

Sulla dibromobenzina—V. Meyer dalla bibromobenzina, fusibile a 89°, preparata direttamente bromurando la benzina, ha ottenuto acido tereftalico (V. Gazz. chim. ital. pag. 108). Da ciò segue che questa bibromobenzina appartiene alla serie para. Dall'altra parte la bibromomobenzina è stata ottenuta per l'azione del pentabromuro di fosforo sul bromofenol (Aug. Mayer), dal quale Körner (Ann. Chem. Pharm. 137, p. 221) ottenue l'acido ossibenzoico ordinario. Secondo ciò la bibromobenzina appartiene alla serie orto. Sebbene la spiegazione data da V. Meyer per questo modo di comportamento riposi sopra un caso analogo, essa mi sembra ancora pel caso dato di essere un poco improbabile, massimamente perchè il corrispondente clorofenol, in conseguenza di molte trasformazioni, appartiene alla serie del chinone (1). Io ho infatti trovato che la dibromobenzina appartiene da una parte alla serie del chinone, e dall'altra a quella dell'acido ortoossibenzoico.

Bromonitrobenzina, fusibile a 125°, ed ottenuta nitrando la bromobenzina, fu trasformata collo stagno e l'acido cloridrico in bromoamidobenzina, che distilla con l'acqua, si fonde a 61-62° e cristallizza in ottaedri. Il nitrato cristallizza in lunghi aghi dritti facilmente solubili nell'acqua a caldo, difficilmente a freddo. Esso fu trattato con l'acido nitroso e precipitato con acldo bromidrico. Il diazoperbromuro ottenuto fu scomposto con alcool bollente (98 p. Ct). Pel raffreddamento la soluzione si rapprese in una poltiglia di laminette splendenti fragili. Esse si fondono a 89° e presentano completamente l'apparenza della bibromobenzina dalla benzina, la quale fu preparata per fare la comparazione.

La dibromobenzina fusibile a 89° appartiene quindi alla serie del chinone, poichè la nitrobromobenzina da cui fu ottenuta, si ottiene pure dalla nitroanilina (Griess, Jahrb. 1867);

(1) La spiegazione data da V. Meyer del fatto che la bibromobenzina può trasformarsi da un lato in acido tereftalico, cioè in un composto della serie para, e dall'altro lato deve considerarsi come appartenente alla serie orto per la trasformazione del bromofenol, (da cui essa può derivarsi) in acido ossibenzoico, consiste nella supposizione che il bromofenol sia un miscuglio di due composti isomeri, di cui l'uno appartente alla serie orto è quello che ha fornito a Körner l'acido ossibenzoico, e l'altro appartenente alla serie para ha fornito a Aug. Mayer la bibromobenzina cristallizzata; a conferma di questa ipolesi V. Meyer cita i fatti conosciuti della produzione di due isomeri per l'azione del cloro, dell'acido solforiro e del nitrico sul fenol.

E. P.

368

ma l'ultima dà chinone secondo Hofmann per riduzione ed ossidazione. Poichè una tale trasformazione della bromonitrobenzina in chinone è un poco lontana, ne ho trovato un'altra. Scaldando la nitrobromobenzina con soluzione di potassa in tubi chiusi fu ottenuto ortonitrofenol, che cristallizza dall'acqua in lunghi aghi caratteristici, fusibili a 108° (invece di 110). Ma l'ortonitrofenol dà secondo Körner amidofenol e chinone.

Da ciò segue che, per due trasformazioni la bibromobenzina appartiene alla serie del chinone, ed ammetto perciò che abbia luogo nella sua trasformazione in acido tereftalico una trasposizione, sulla quale io ritornerò in seguito. Si vede da ciò in ogni modo che una sola trasformazione non è concludente per la costituzione. Teoreticamente si può procedere con sicurezza solamente quando da tre corpi isomeri si hanno tre trasformazioni analoghe. Partendo da questa regola fondamentale io impresi a preparare dalle tre cloro o bromonitrobenzine i corrispondenti acidi sostituiti, poichè la relazione fra i derivati della benzina e del fenol coi prodotti di sostituzione del toluene e dell'acido benzoico era ancora molto dubbia.

Dopo molte esperienze infruttuose mi riusci di trovare una reazione, per mezzo della quale feci progredire tale quistione.

Sopra una nuova sintesi di acidi. Questa reazione consiste, come già ho detto in una comunicazione preliminare, nell'azione del cianuro potassico sopra certi nitroderivati, secondo l'equazione

$$C_{6}H_{4}\left\{\begin{array}{l}Br\\AzO_{2}\end{array}+CAzK=C_{6}H_{4}\left\{\begin{array}{l}Br\\CAz\end{array}+KAzO_{2}\right\}$$

Si scaldano i nitroderivati con circa 2 equ. di cianuro di potassio (puro) ed alcool in tubi chiusi a  $180-200^\circ$  e al di là, durante 3-5 ore. Se la reazione ha avuto luogo nel tubo si trova carbonato ammonico sublimato ed il contenuto del tubo è rappreso in una densa poltiglia. All'apertura del tubo si svolge molta ammoniaca. Nel prodotto (quando la reazione ha avuto luogo) si può scoprire molto acido nitroso. Esso è quindi bollito con alcool e potassa, sino a che si sviluppa ammoniaca, diluito con acqua, filtrato, precipitato con acido cloridrico, sciolto nel carbonato ammonico e bollito col carbone animale. Questo processo di depurazione è ripetuto più volte, sino a che l'acido precipitato è bianco; il carbonato ammonico lascia sempre un poco di sostanza bruna indisciolta. La quantità d'acido che si ottiene è molto abbondante, sino al 40 p.  $\frac{9}{0}$ della quantità teoretica.

Bromonitrobenzine isomere. Nitrando la bromobenzina (bollente a 153-155°) si producono come hanno mostrato Hübner e Alsberg (Ann. Chem. Pharm. Bd. 156, S. 314) due nitrobromobenzine; l'una fusibile a 125°, si ottiene facilmente pura, l'altra separata dall'acqua madre per cristallizzazione forma lunghi aghi e si fonde a 36-39°: non si riesce ad ottenerla però completamente esente della prima. Per la distillazione con l'acqua passa più facilmente la prima. La terza bromonitrobenzina fu preparata secondo Griess dalla dinitrobenzina. Il nitrato della così detta paranitroanilina fu trasformato nel diazo derivato, precipitato con acido bromidrico, il perbromuro ottenuto scomposto con l'alcool e distillato con l'acqua, fornisce bromonitrobenzina fusibile a 56°.

Trasformazione delle bromonitrobenzine negli acidi bromobenzoici i). La bromonitrobenzina, fusibile a 125°, scaldata a 180° col cianuro potassico da facilmente e abbondantemente a c i d o ortobromobenzoico. Il sale ammoniacale dell'acido greggio fu precipitato in soluzione concentrata col cloruro di bario. L'acido separato dal sale baritico si fonde a 152°. Dalla soluzione filtrata dal sale baritico fu ottenuta una piccola quantità di acido che si fuse a 150°. In un'altra operazione l'acido si fuse a 150°; sublimati fondono ambi a 153°. L'analisi conduce alla formola  $C_7H_5BrO_2$ . Fondendo l'acido con l'idrato potassico fu ottenuto acido ortoossibenzoico, che cristallizza dall'acqua in croste fusibili a 190°.

2). La bromonitrobenzina dalla dinitrobenzina, fusibile a 56°, dà pure facilmente col cianuro potassico un acido bromurato. Al sale ammoniacale dell'acido greggio fu aggiunto cloruro di bario. Pel raffreddamento si separa una piccola quantità di un sale baritico. Dalla soluzione filtrata fu precipitato con l'acido cloridrico un acido che si fuse a 137°; bollito con l'acqua, la parte sciolta si fuse a 137°, quella indisciolta a 137°,5: L'acido sublimato si fuse a 137°,5. L'analisi conduce alla formola C7H<sub>3</sub>BrO<sub>2</sub>. Fondendo quest' acido con l'idrato potassico fu ottenuto acido salicilico che cristallizzava in aghi caratteristici. Quindi quest'acido è acido metabromobenzoico. Una descrizione più esatta di quest'acido, ch'io ottenni pure dall'acido antranilico, segue appresso; esso è caratterizzato dalla solubilità del suo sale baritico. Dalla piccola quantità del sale baritico separatosi (vedi sopra) fu ottenuto un acido bromurato, che sublimato si fonde a 243°; era probabilmente acido parabromobenzoico. Mentre dell'ultimo se ne forma poco, del metabromobenzoico se ne forma circa il 40 p. 0/6 della bromonitrobenzina. lo suppongo che all'alta temperatura della reazione (200°) abbia luogo una piccola trasposizione. Una eguale formazione dell'acido para insieme al metabromobenzoico, l'ho pure osservato nella formazione dell'ultimo dall'acido antranilico.

3). La terza bromonitrobenzina (dalla bromobenzina), che si fonde a 37°, scaldata a 200° col cianuro potassico da solamente una traccia di acido ortobromobenzoico. Io dedussi da ciò ch'essa era impura per la presenza dell'ortobromonitrobenzina fusibile a 425°. Infatti riuscii a scoprire quest'ultima nella bromonitrobenzina impiegata (fusibile a 37°). La bromonitrobenzina cristallizzata si fonde a 38-39°, però dà sempre col cianuro potassico una traccia di acido ortobromobenzoico fusibile a 453°. Per lo scaldamento a 280°, ove ha glà luogo carbonizzazione, fu ottenuto lo stesso risultato. Io dedussi da ciò, che la bromonitrobenzina fondente a 37-39°, dalla quale per le due precedenti trasformazioni avrebbe dovuto aspettarsi dell'acido parabromobenzoico, non può reagire col cianuro potassico. Ammettendo che la posizione relativa del bromo col gruppo nitrico influisca sulla possibilità della reazione dell'ultima, allora sembra chiaro, che non ha luogo reazione pel *posto para*.

Non essendo riuscita la terza trasformazione, ed essendo quindi indiretta la prova per la terza bromonitrobenzina, io ripetei queste reazioni colle cloronitrobenzine.

Cloronitrobenzine isomere. Nitrando la clorobenzine si producono due cloronitrobenzine; una cristallizza dall'alcool in lunghi prismi fusibili a 84°, l'altra è liquida. La prima può pure ottenersi dalla nitroanilina (Griess) e per l'azione del percloruro di fosforo sull'ortonitrofenole. lo le separai per la distillazione con l'acqua, con che si ottenne piccolissima quantità della liquida. La terza cloronitrobenzina venne preparata secondo Griess dalla paranitroanilina (dalla dinitrobenzina). Il nitrato del diazocomposto fu precipitato con cloruro di platino e alcool, e il sale doppio di platino distillato con cloruro di sodio e soda. La quantità ottenuta col cloruro di sodio è più abbondante, ma meno pura. La cloronitrobenzina ottenuta fu distillata con acqua e si fonde a 46°. La massa fusa cristallizza in prismi duri.

Trasformazione delle cloronitrobenzine negli acidi clorobenzoici 1). La cloronitrobenzina fusibile a 84° scaldata a 200° con cianuro potassico dà acido ortoclorobenzoico. Il sale ammonico dell'acido ottenuto fu precipitato con cloruro baritico. Il sale baritico poco solubile cristallizza in aghi aggruppati concentricamente. L'acido ritirato dal sale di bario si fonde a  $452^\circ$ ; quello dalla soluzione filtrata pure a  $452^\circ$ . Essi si sublimano in aghi dritti isolati fusibili a  $453^\circ$ . L'analisi conferma la formola  $C_7H_5ClO_2$ . Fondendo quest'acido con potassa fu ottenuto acido ortoossibenzoico.

2). La cloronitrobenzina fusibile a 46° non reagisce a 200° col cianuro di potassio, ma bensì a 250-270°. Il sale ammonico dell'acido ottenuto non è precipitato dal cloruro calcico. L'acido separato sublimato si fonde a 132° e 134°. L'acido ottenuto dall'acqua madre si fonde a 137°. Esso si sublima in fiocchi splendenti, mentre l'acido ortoclorobenzoico dà aghi retti isolati. Per la fusione colla potassa fu ottenuto un acido che si colora in violetto intenso col cloruro ferrico; perciò acido salicilico. Dal punto di fusione e dalla grande solubilità del sale calcico quest'acido fu caratterizzato come acido clorosalilico. La terza cloronitrobenzina liquida non fu esamilata, poichè non era da sperarsi alcuna reazione. Io mi propongo di studiare nello stesso senso le jodonitrobenzine e di ottenere dalla dinitrobenzina la terza jodonitrobenzina, e da essa l'acido jodosalilico.

In tal modo ho quindi ottenuto dalla bromonitrobenzina fondente a 125° ortonitrofenol e acido ortobromobenzoico, dalla ortocloronitrobenzina acido ortoclorobenzoico. Quindi il chinone appartiene alla serie degli ortoderivati dell'acido benzoico. Se ora gli ultimi hanno, secondo O. Meyer, i posti (1,3), vale lo stesso pel chinone (1). Inoltre fu ottenuto dalla binitrobenzina paranitroanilina, la bromo e la cloronitrobenzina e quindi acido metacloro e metabromobenzoico; secondo ciò i così detti paraderivati della benzina e del fenol, la parajodanilina, la resorcina appartengono alla serie dell'acido salicilico. Da ciò segue, che la terza serie isomera, il cloronitrobenzol liquido, il bromonitrobenzol fusibile a 37-39°, il nitrofenol volatile, la pirocatechina appartiene alla serie para:

C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrNO <sub>2</sub>	125°	56°	37°
C6H4CINO2	84	46	liguido
C7H5BrO2	153	137,5	-
C7H5ClO2	152	137	-

Adesso però secondo le ricerche di Irelan e Garrick l'acido bromobenzolsolforico e il benzoldisolforico danno per la distillazione col cianuro potassico acido tereftalico; dall'altra parte ambo gli acidi danno resorcina per la fusione con potassa. Se-

(1) Non credo inutile di aggiungere in questo luogo quali sono state le idee fondamentali che hanno guiduti i chimici nel determinare i posti in cui le sostituzioni probabilmente avvengono nei derivati della benzina.

Grābe prendendo come punto di partenza una formola di costituzione della naftalina, data da Dewar, suppose che nell'acido ftalico i due carbossili erano collegati a due atomi di carbonio contigui, cioè occupavano i posti 1, 2. Dall'altra parte Bayer dal modo di formazione del mesitilene (trimetilbenzina) dall'acetone, aveva creduto potere dedurre che nel mesitilene i tre metili occupavano tre posti alterni, cioè 1, 3, 5; e siccome dal mesitilene fu preparato l'acido isoftalico a questo furono assegnati come probabili i posti 1, 3 o ciò che è lo stesso 1, 5; quindi all'acido tereftalico, terzo isomero della formola  $C_6H_4$  (COOH)

Estendendo queste ipotesi a tutti gli altri composti bisostituiti della benzina e fondandosi sopra delle trasformazioni più o meno dirette, fu ammesso generalmente che negli orto derivati i gruppi sostituenti occupavano i posti 1, 2 (acido ftalico, idrochinone), nei meta quelli 1, 3 (acido isoftalico, pirocatechina) e nei para quello 1, 4 (acido terestalico, resorcina).

Ora V. Meyer essendo riuscito a trasformare l'acido solfobenzoico (ed anche il clorobenzoico) classificato per tutte le sue trasformazioni nella serie orto, in acido isoftalice. (Berichte III, 114) fu condotto ad assegnare all'acido solfobenzoico e perció a tutti i composti della serie orto i posti 1, 3, invece di quelli 1, 2 sin allora ammmessi.

E. P.

## 370

condo ciò i così detti paraderivati del fenol appartengono alla serie dell'acido tereftalico. lo animetto che nella fusione dei due acidi con cianuro potassio, nella quale si forma acido terestalico, abbia luogo una trasposizione, per la quale i due gruppi cianici si allontanino l'uno dall'altro. Un comportamento simile si osserva col cloruro di etilene e col cloruro di etilidene, dal quale ultimo, come dal primo, si ottiene acido etilensuccinico col cianuro potassico. Non riesce di legare più di un CN in un atomo di carbonio, due gruppi CN sembrano di opporsi alla prossimità. In modo simile può spiegarsi la formazione dell'acido tereftalico (V. Meyer) dalla dibromobenzina, la quale appartiene alla serie del chinone. Così si chiariscono anche le ricerche infruttuose per ottenere dall'ortobromotoluene il xilene corrispondente, e per sostituire negli acidi ortobromo ed ortonitrobenzoico Br e NO2 con CH3 e CN. Per confermare definitivamente le mie trasformazioni e le mie idee, bisogna scoprire una trasformazione della terza serie isomera della benzina in acido tereftalico. lo ho inoltre cominciato, partendo dal nitrofenol volatile, a sostituire il carbossile nel jodofenol da esso ottenuto. Producendosi qui acido parassilenzoico increbbero confermate le trasformazioni date; in caso diverso dovrebbero farsi la reazione con tutti tre i fenoli sostituiti.

lo trascuro tutte le considerazioni sopra la reciproca influenza dei gruppi sostituenti fin tantocchè non è determinata con certezza la struttura degli orto e metaderivati dell'acido benzoico. Le due trasformazioni di V. Meyer pei l'acido isoftalico non mi sembrano definitivamente decisive, pei chè tutte e due appartengono ad una serie. Per risolvere questa quistione, ho cercato di ottenere, dall' etere nitrobenzoico per mezzo del cianuro potassico il corrispondente acido ftalico. La reazione però non ha luogo. Io mi propongo di esaminare nello stesso senso i due acidi bromonitrobenzoici.

Quale conferma dei posti da lui ammessi V. Neyer a portato i punti di fusione degli acidi ftalici (Ann. Chem. Pharm. 151, S. 280): però i punti di fusione degli acidi toluici si oppongono.

Acido Italico	185°	Isoftalico	300°	Terestalico	
Toluico	10 <b>2°</b>	Isotoluico	90	Paratoluico	176°
Clorobenzoico	153°	Clorosalilico	9 137°	Faraclorobenzoico	<b>2</b> 37°

MI sembra però più probabile, che i punti di fusione degli acidi benzoici sostituiti seguano quelli degli acidi toluici, perchè in ambi si trovano due gruppi diversi. Per derivati contenenti due gruppi eguali i punti di fusione sembra che si compartino diversamente, come si vede nelle diossibenzine.

#### Sull'acido metabromobenzoico.

Come è detto in quel che precede, ho ottenuto dalla bromonitrobenzina fusibile a 56°, per mezzo del cianuro potassico un acido bromobenzoico, che si fonde a 437,° 5 e dà acido salicilico per la fusione con la potassa. Ho ottenuto tale acido anche dall'acido antranilico. Il nitrato dell'acido antranilico fu sospeso nell'acqua, trattato fino a soluzione con l'acido nitroso, e precipitato con l'acqua di bromo.

Il diazoperbromuro si separa in cristalli rossi duri, che sono mediocremente solubili, in modo che la soluzione filtrata abbandonata in un luogo freddo depone ancora una mediocre quantità del perbromuro. Il perbromuro fu sospeso nell'alcoole scomposto per un leggiero scaldamento, diluito, il residuo bollito con potassa alcoolica per decomporre l'etere dell'acido bromobenzoico formatosi; quindi si precipita con gli acidi e si scioglie nel carbonato ammonico.

In questo trattamento resta indisciolta una certa quantità di un corpo bruno cristallino. La soluzione per scolorarla si precipita più volte con acido cloridrico, si

# \$72

scioglie nel carbonato ammonico, e si fa bollire col nero animale. Il sale ammonico non è precipitato dal cloruro di bario: gli acidi orto e parabromobenzoico sono precipitati. L'acido si fonde a  $137^{\circ}$  e si sublima in aghi fusibili a 138. L'analisi conferma la formola  $C_7H_5BrO_3$ . Fondendolo con la potassa si ottiene un acido che colora il percloruro di ferro in violetto intenso. Scomponendo con l'acqua il diazoperbromuro si ottenne acido salicilico.

L'acido metabromobenzoico si caratterizza per la grande solubilità del sale di bario. Il sale di calcio è meno solubile, e si separa dalla soluzione in croste cristalline contenenti 2 mol. d'acqua di cristallizzazione.

In alcune esperienze preliminari per ottenere l'acido metabromobenzoico dall'antranilico, non conoscendo la facile solubilitá del suo sale baritico, io scomponeva il perbromuro dell'acido diazobenzoico con alcool all'ebollizione. Dalla soluzione del sale sodico dell'acido bromurato ottenuto, cristallizzò un sale sodico poco solubile che fu separato dal liquido. Dietro la determinazione dell'acqua e del sodio questo sale aveva la formola  $C_6H_4Br.CO_2Na+H_2O$ . L'acido bromurato da esso separato si sublima in aghi che si fondono solamente sopra 220°, ed era perciò probabilmente acido parabromobenzoico. La soluzione filtrata dal sale sodico diede un acido bromurato fusibile a 139°. Da ciò dedussi che esso era acido metabromobenzoico, e che nella sua produzione per l'ebollizione del diazoperbromuro col l'alcool una parte era trasformata in acido parabromobenzoico. Simili parziali trasformazioni nello stato nascente sembrano per nuove osservazioni di essere più frequenti. Per la scomposizinne del diazoperbromuro a leggiero colore non fu constatata la formazione dell'acido parabromobenzoico insieme al uneta.

lo ho detto precedentemente (Zeitschrift. f. Chemie 1869, S. 456) che dall'acido bromobenzoico greggio (ottenuto bromurando l'acido benzoico), poteva essere separato un acido bromobenzoico più solubile ch'io considerai quale acido metabromobenzoico.

Poichè, come mostrai, fondendo l'acido bromobenzoico greggio con la potassa si ottengono mediocri quantità di acido salicilico (il quale venne separato per mezzo del sale basico di calce), e poichè più analisi dell'acido diedero una quantità di bromo (40 per 0/0) costante, così io debbo anche adesso ammettere che in certe condizioni insleme all'acido orto si forma un poco di acido metabromobenzoico. Il punto di fusione molto più basso allora dato per l'acido metabromobenzoico, che io adesso trovai per due diversi modi di preparazione a  $437.438^\circ$ , io posso attribuirlo solamente al miscuglio di una piccola quantità di acido benzoico bromurato, e credo, che adesso per la facile solubilità del sale baritico riuscirebbe facile di scoprire quest'acido nell'acido bromobenzoico greggio.

#### Sulla costituzione degli eteri nitrosi.

Finora si consideravano gli eteri nitrosi e i nitro-derivati come due classi di corpi interamente diverse, fondandosi sulle loro diverse reazioni cogli alcali e cogli agenti riduttori. Mendelejeff (Berichte, III, p. 990) ha pel primo osservato che questa separazione era infondata, mentre che la diversità delle reazioni può spiegarsi per mezzo della natura del residuo legato al gruppo NO<sub>2</sub>, poichè gli eteri nitrosi sono solamente conosciuti per la serie grassa, e i nitroderivati al contrario per i corpi della benzina. La diversità di reazione del gruppo NO<sub>2</sub> è simile a quella del cloro in  $C_2H_5.CI$ e  $C_6H_5CI$ , o nei tolueni clorurati  $C_5H_5.CH_2CI$  e  $C_6H_4CI.CH_3$ . A me sembra che quella idea sia confermata dalla reazione col cianuro potassico sui nitroderivati, da me scoperta. Il gruppo nitrico si separa come nitrito potassico KNO<sub>2</sub>, ciò che mostra, che; in ambo i corpi, il gruppo NO<sub>2</sub> possiede la medesima struttura. Se questa idea era giusta era da aspettarsi che il cianuro di potassio agisse sugli eteri nitrosi come sulle cloro e bromonitrobenzine. Sembra infatti che ciò avvenga. Scaldando il *nitroetana* (nitrito di etile) con cianuro potassico e per l'ebollizione con la potassa si syiluppa molta ammoniaca. Dalla soluzione acidulata con l'acido solforico l'etere estrae un acido di forte odore butiroso. Però non sono ancora riuscito ad avere l'acido propionico aspettato nella quantità necessaria per l'analisi, poiche non ho trovato ancora la giusta temperatura di reazione; per lo più i tubi esplodevano. Lo stesso avvenne col nitropentane (nitrito di amile).

Ora se negli eteri nitrosi e nei nitroderivati il gruppo NO<sub>2</sub> possiede la stessa struttura, deve allora ammettersi in ogni caso, che il collegamento di NO<sub>2</sub> al carbonio avvenga per mezzo dell'azoto, restando sempre indeciso, se l'azoto agisca qui da tri o da pentavalente. In tal caso nel nitrito potassico il metallo deve ancora essere unito all'azoto. Ciò non deve sorprendere, poichè in primo luogo il nitrito di argento AgNO<sub>2</sub> (come anche il sale piombico) mostra una certa somiglianza col cloruro ClAg per la sua insolubilità, ed in secondo luogo noi dobbiamo ammettere anche nei solfiti il legame di un atomo di metallo collo zolfo  $KSO_2OK$ , come ciò estesamente è sviluppato nel mio  $\cdot$  Manuale di chimica organica, fondata sulla teoria della costituzione, 1870  $\cdot$  trattando degli eteri dell'acido solforoso (solfoacidi).

Rimane ora a sapere come si spiega con questa opinione il comportamento dei veri nitroderivati grassi, nitroformio, nitroformene e cloropicrina che non agiscono colla soluzione di potassa. Noi sappiamo però che la cloripicrina con l'etilato sodico perde il gruppo nitrico come nitrito sodico (Basset, Zeitschrif. Chem. 1864, 281) formandosi l'etere carbonico tetrabasico:

## $C(NO_2)Cl_3+4C_2H_5ONa=NaNO_2+C(O.C_2H_5)_4+3NaCl$

Pel nitroformio ed il nitroformene  $C(NO_2)_4$  non è a mia conoscenza che questa reazione sia stata fatta; però la stabilità del gruppo nitrico in essi è simile a quella del cloro nel cloroformio CHCl<sub>3</sub>, il quale non è scambiato colla potassa acquosa e l'ossido di argento, mentre CH<sub>3</sub>Cl reagisce facilmente; l'ulteriore introduzione di gruppi negativi diminuisce la facoltà di reazione dei primi.

In ogni modo sarebbe importante di provare con ulteriori esperienze questa opinione.

138. A. SCHRÖDER - Ricerche sull'aldeide valerica (Vedi p. 359), p. 468.

Valeraldina. Si ottiene per l'azione dell'ammoniaca secca sulla solfovaleraldeide:

# 2C5H10S+2AzH3=C15H31AzS2+AzH4,HS

La valeraldina si fonde a  $41^{\circ}$ ; è insolubile nell'acqua, si scioglie nell'alcool e nell'etere; l'odore è simile a quello dell'acetamide : all'aria libera distilla scompenendosi, nel vuoto può distillarsi inalterata: la sua densità di vapore fu trovata = 144,58, mentre si calcola 144,50.

Carbovaleraldina. La valeraldina non si combina col solfuro di carbonio, anche riscaldando a 200° in tubi chiusi, però aggiungendo ammoniaca acquosa ad un miscuglio di queste due sostanze allora si separa la carbovaleraldina allo stato cristallizzato; essa si produce per l'equazione seguente:

## 2C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O+2AzH<sub>3</sub>+CS<sub>2</sub>=2H<sub>2</sub>O+C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>Az<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

Si fonde a 115°,5-117° e si scompone ad una più alta temperatura; è insolubile nell'acqua, ma si scioglie nell'alcool e nell'etere. La densità di vapore fornì 60,08 e 60,04, mentre la teoria esige 120,3; quindi ha luogo dissociazione.

Valeraldeidato di ammonio. A 160° la densità gassosa del composto anidro  $C_5H_9(AzH_4)O$  diede 53,16, mentre che il calcolo richiede 51,5; quindi possiede la densità normale. La densità di vapore dell'idrato  $C_5H_9(AzH_4)O+7H_2O$  fornì 14,31, che corrisponde al calcolo per la densità del miscuglio dei vapore di 1 mol. del composto anidro con 7 mol, di acqua,

48

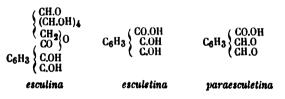
L'autore ha pure determinato la densità di vapore del composto ammonico dell'acedaldeide; due determinazioni a 400 e  $160^{\circ}$  diedero 30,33 e 30,36, mentre si calcola 30,5. Ciò conduce all'importante risultato che l'aldeidato ammonico ha la densità gassosa normale fra 400 e  $160^{\circ}$ . Una determinazione a  $185^{\circ}$  (vapore di anilina) diede 27,77 ciò che indica una parziale scomposizione. Considerando questo composto come aldeide in cui l'atomo di idrogeno sia sostituito dall'ammonio AzH<sub>4</sub>, cio come avente una costituzione simile a quella del cloruro amminico, nasce il sospetto che anche pel cloruro ammonico deve esistere un intervallo di temperatura nel quale la sua densità gassosa sia la normale.

L'autore infine applica il metodo di Hofmann per la determinazione delle densità di vapore a bassa pressione, alla determinazione dell'acqua di cristallizzazione di diversi sali; scaldandoli nel vuoto perdono l'acqua, della quale determinando il volume allo stato di gas e la pressione può calcolarsi il peso; i risultati che l'autore ottiene pel carbonato sodico, l'allume potassico, il solfato magnesico, l'ossalato potassico, il tartrato potassico-sodico, e il fosfato acido di soda si accordano bene con la quantità di acqua contenuta in questi sali.

L'autore termina coll'osservazione che col metodo di Hofmann possono determinarsi nel vapor d'acqua le densità del corpi che bollono sino a 182°, e nel vapor di anilina di quelli che bollono sino a 270°.

139. HUGO SHIFF — Studj sulla costituzione dell'esculina, p. 472.

L'autore aveva mostrato (Berichte ecc. III, 366) che l'esculina  $C_{15}H_{16}O_9$  si trasforma per l'azione dell'anidride acetica in exaacetilesculina  $C_{15}H_{10}(C_2H_3O)_{6}O_9$  e per l'azione dell'anilina in trianilesculina  $C_{15}H_{16}O_6(C_6H_5.N)_3$ . Questi risultati gli avevano fatto dare all'esculina e all'esculetina le seguenti formule di costituzione:



L'autore avendo ora mostrato che il prodotto ottenuto da Nachbaur (Ann. Chem. Ph. 107, 248) per l'azione del cloruro di acetile e dell'anidride acetica sull'esculetina è triacetilesculetina; che per l'azione dell'anilina può facilmente introdursi nell'esculetina un residuo di anilina, mentre riscaldando a 200° si produce come prodotto finale trianilesculetina, polvere bruna amor/a; e che la paraesculetina gode delle proprietà riduttrici delle aldeidi, dà coll'anilina la trianilesculetina e non dà derivati acetilici; si crede nel diritto di cambiare le formole precedenti con l'altre prù probabili seguenti:

$\begin{array}{c} \text{CH.O} \\ \text{(CH.OH)}_4 \\ \text{(CH.2)} \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ \text{C}_6\text{C}_6\text{H}_2 \end{array}$	C6H2 (CH.O C6H2 (C.OH C.OH OH	CH.O C6H2 CH.O CH.O OH
esculina	esculetina	paraosculetina

140. HUGO SCHIFF — Sulla determinazione quantitativa delle sostanze coloranti per mezzo dello spettroscopio, p. 474.

141. H. HUPPERT E I. DOGIEL - Sul Biuret, p. 473.

Fondendo l'etere allofanico in un'atmosfera di ammoniaca si ottiene del biurct,

142. GORUP-BESANEZ - Polemica Ladenburg-Grimm.

143. V. v. RICHTER — Corrispondenza di Pietroburgo del 25 aprile, p. 478. Seduta della società chimica russa del  $\frac{9}{21}$  aprile 1871.

Boutlerow ha preparato in grandi quantità il trimetilcarbinol e ne ha studiato le proprietà fisiche. Completamente disseccato pel trattamento con l'ossido di bario, si fonde a 23-25°,5 e bolle a 82°, 5; il peso specifico a 0° è = 0, 8075 a 30°=0,7788.

ll 10 per 100 di acqua impedisce la sua facoltà di cristallizzare a 0°; la più gran parte passa a 80° ed è costituito dall'idrato  $2C_4H_{10}O_{+}H_2O$ , il quale si solidifica a-34° e bolle costantemente a 80° senza scomposizione.

Inoltre Butlerow comunica alcune esperienze dei signori Prjanitschnikow e Nachapetian sul dimetilpseudopropilcarbinol  $\begin{pmatrix} (CH_3)_2CH \\ (CH_3)_2 \end{pmatrix}$  COH e il trietilcarbinol  $\begin{pmatrix} (CH_3)_2CH \\ (CH_3)_2 \end{pmatrix}$  COH e il trietilcarbinol  $\begin{pmatrix} (CH_3)_2CH \\ (CH_3)_2 \end{pmatrix}$ 

rile  $CH_3$  CH.COCI, bolle a 112-115° e si rapprende a-40° in una massa cristallina; l'ultimo ottenuto dallo zinco-etile e cloruro di propionile, bolle a 140-142° e diventa

denso  $a-20^{\circ}$ . L w o w ha ottenuto il tetraformene (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C, ch'egli aveva precedentemente otte-

nuto dall'ioduro d'isobutile, per l'azione dello zinco-metile sul elorooacetone  ${
m CH_3}_{
m CH_3}$  { CCl $_2$  ;

per preparare questo corpo bisogna fare sgocciolare il cloroacetone sullo zinco-metile raffreddando bene; il tetraformene così ottenuto bolle a  $9-10^{\circ}$ , però non si solidifica a-30°, mentre quello preparato dall'ioduro d'isobutile si solidifica a-20°.

L w o w ha cercato inoltre di preparare il *quintene* normale (idruro di amile normale)  $C_2H_5CH_2.C_2H_5$ ; fece reagire perciò il joduro di butile collo zinco-metile, con il joduro di metile e lo zinco, col joduro di metile e il sodio senza ottenere risultati. per l'azione dello zinco-etile sul joduro di metilene non si produce nemmeno quintene, ma etilene e idruro di butile (4).

Dan i le w k y — Lunga memoria sulle sostanze albuminoidi della quale però non è dato il sunto.

Beilstein e Kuhlberg dalla dinitronaftalina, fusibile 212°, per la riduzione col solfuro ammonico hanno ottenuto la *nitronaftalidina*  $C_{10}H_{6}(AzN_{2})(NO_{2};$  forma cristalli rossi splendenti, quasi insolubili nell'acqua, si fonde a 448-419°; il suo cloridrato cristallizza in lunghi aghi splendenti: questa nitronaftalidina trattata col metodo di Griess fornisce nitronaftalina, fusibile a 58°,5, identica con quella ordinaria.

W r o b i e w s k y dall'acetometatoluide ha ottenuto un prodotto bromurato fusibile a 156 157°, dal quale si ottiene per la saponificazione uno bromometatoluidina, fusibile a 37°, il cui derivato diazotato fornisce per la scomposizione con l'alcool ortobromotoluene.

Dal diazoperbromuro di questa bromotuluidina fu ottenuto un dibromotoluene, identico a quello preparato bromurando l'ortobromotoluene. Bromurando la metaloluidina fu ottenuta una dibromotoluidina nuova, fusibile a 50°.

Trasformando il nitrato dell'ortobromometaluidina di sopra in diazoderivato e scomponendo questo con acqua fu ottennto ortobromometacresol, cristallizzato in aghi

(1) L'equazione che si trova nei Berichte per esprimere questa reazione è la seguente:

la quale come è facile vedere é errata; probabilmente bisogna sostituirvi l'altra

$$2Zn(C_{2}H_{5})_{2}+2CH_{2}I_{2}=2C_{4}H_{10}+C_{2}H_{4}+ZnI_{2}$$

gialli fusibili a 88°,5; il suo sale potassico cristallizza in aghi rossi con  $H_2O$ . L'ortobromoparotoluidina trattata nello stesso modo non dà un cresol corrispondente, ma si produce dell'ortobromotoluene:

### $C_7H_6Br.Nz_2.NO_3+H_2O=C_7H_7Br+HNzO_3+N_2+O$

Per separare la paratoluidina dalla metatoluidina Wroblewsky si serve della proprietà della prima di combinarsi con l'acido acetico più facilmente che la seconda.

Bljuduch o ha cercato di ottenere il metilendifenile per l'azione del sodio sopra una soluzione eterea di jodometilene e bromobenzina, però non si forma che difenile.

Infine è fatto un cenno delle esperienze di Richter pubblicate per esteso a p. 366 di questa Gazzetta.

144. R. GESTL - Corrispondenza di Londra del 13 maggio.

Divers: Sull'esistenza e la formazione di sali di protossido di azoto.

I. E. Reyolds: Sopra un nuovo gruppo di sostanze colloidali contenenti mercurio e ketoni della serie grassa.

Di queste memorie sarà dato il sunto quando ci perverranno i giornali inglesi in cui sono contenute. E. PATERNÒ.

### Zeitschrift fuer Chemie.

### Ann. XIV, fasc. 5° e 6°.

O. JACOBSEN — Composti del cloral con alcooli ed amidi (1). Vedi Gaz. chim. p. 186. T. E. THORPE — Azione del bromo sulla etilobenzina.

ll composto  $C_6H_4Br.C_2H_5$ . di Fittig e Koenig si forma facilmente se il bromo contiene del jodo. Il bromo puro forma il bromuro  $C_6H5.C_2H_4Br$ , il quale si trova nella porzione che passa tra 180 e 190°. Liquido poco stabile, si decompone nella distillazione a pressione ordinaria, ma bolle a 500 mm. tra 148 e  $452^\circ$ .—Coll'ammoniaca alcoolica a 100° si forma etere stirol-etilico  $C_6H_5.C_2H_4$ —O— $C_2H_5$ ., che bolle a 185-187° e pesa 0,931 a 22—poco solubile nell'acqua e brucia con fiamma lucente. Con HJ conc. a 120° si forma  $C_2H_5J$  e un olio il quale si decompone sopra 300°.

L'acetato  $C_6H_5.C_2H_4-O-C_2H_3O$  fu ottenuto nell'azione del bromuro sull'acetato potassico in soluzione alcoolica a 120-130°. Bolle tra 217 e 220°.-Molti prodotti secondarii.-Il sodio non agisce a freddo sopra la soluzione eterea del bromuro; a caldo reazione energica, nella quale pare formarsi  $(C_6H_5.C_2H_4)_2$ .

(Proc. of. the roy. soc. 1870 n. 116).

W. KNOP — Determinazione dell'azoto in composti ammoniacali.

Azione dell'ipobromito di sodio o di bario sulla sostanza azotata e misurazione dell'azoto sprigionato.-Metodo industriale per l'analisi dei concimi e del guano.

(Zeitschr. anal. Ch. 1870 p. 225).

BEILSTEIN E KUHLBERG — Toluilendiamine isomeriche. Para-Meta T.—Ottenuto da Hofmann colla riduzione del dinitrotoluene. Para-Orto T.—Riduzioue della nitroparatoluidina collo stagno.

(1) Un composto GCl<sub>3</sub>.CH  ${NH.CeH_5 \ e \ stato}$  ottenuto dal signor Amato coll'azione dell'anilina sul cloral e sul cloralidrato. Polvere gialla appena cristallina, molto solubile nell'alcool e nell'etere, forma un cloroplatinato e pare anche combinarsi col joduro d'etile. U. S.



Meta-Orto T.--Riduzione della nitrometatoluidina collo stagno.

	P.M.	<b>P.O.</b>	М.О.
fonde a	<b>9</b> 0°	88,°5	80°
bolle a	280°	<b>265°</b>	270°
ll solfato forma	prismi	scagliette	polvere
Con acqua	2H <sub>2</sub> O	11/2H2O	—
100 p. acq. sciolg. solfat	o 5,6 a 19°,5	9,3 a 19°,5	0,84 a 11°,5.

#### E. WROBLEWSKY - Derivati della metatoluidina.-(Vedi p. 375).

La toluidina greggia si fa bollire 16 ore colla quantità equivalente di acido acetico glac. si distilla la toluidina non attaccata e si fa bollire nuovamente durante 3 giorni coll'acido acetico. Si separa allora una massa solida di metacetotoluide pura. Col bromo in presenza d'acqua si forma bromacetotoluide che fonde a 156°. Essa si forma anche coll'azione del cloruro di acetile sulla bromotoluidina. L'acetotoluide decomposta colla potassa alcoolica dà la bromotoluidina, fonde a 57° e bolle a 240° decomponendosi, forma cloridrato, solfato e nitrato cristallini.

La soluzione alcoolica del nitrato trattato coll'acido nitroso fornisce ortobromotoluene. Bolle a 182° e dà colla mescolanza cromica dell'ac. ortobromobenzoico del punto di fusione 153°.

Dibromotoluidina si forma coll'azione di aria carica di bromo sopra una soluzione acquosa di cloridrato di metatoluidina. Distilla col vapore d'acq.—Aghl fusibili a 50°, che non si combinano cogli acidi.—Un cresol  $C_7H_6Br.OH$ . viene ottenuto nell'azione dell'ac. nitroso sulla bromometatoluidina.—Aghi di color d'oro, poco solubile nell'al-cool, fonde a 88°,5 e non è volatile senza decomposizione.

K. BIRNBAUM — Studii sopra i superfosfati.

Ricerche di chimica agraria sulle circostanze nelle quali i superfosfati divengono parzialmente insolubili e sopra i mezzi per impedire tale parziale insolubilità.

F. RURDORFF — Determinazione del punto di fusione e di solidificazione delle sostanze grasse. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 205). (Ann. di Poggend. 140 p. 420).

A. GBUTHER — Derivati clorurati del cloruro d'etile.

Nell'azione del cloro sul cloruro d'etile non si formano i derivati  $C_2H_2Cl_4 \in C_2HCl_5$ dei punti di ebollizione  $102^\circ$  e  $146^\circ$ , ma si formano dei composti che bollono a  $133^\circ$ e  $153^\circ$ , i quali si ottengono anche coll'azione del cloro sul cloruro d'etilene. Nel tempo stesso si forma cloruro d'etilene monoclorurato che bolle a  $115^\circ$ . Anche nell'azione del cloro sopra un miscuglio di cloruro d'etile mono-e bi-clorurato, come sul cloruro d'etile biclorurato solo, sia nella luce solare, sia in quella diffusa, non si forma altro che i derivati sopracitati e si deve dunque ritenere che il cloruro d'etile tri e tetra-clorurato sia identico col cloruro d'etilene bi-e tri-clorurato. Una piccola quantità di cloruro d'etilene, formata in questa reazione, pare essere dovuta all'azione del cloro sopra un poco di alcool.

A. MICHAELIS — Sopra i cloruri solforici.

ll cloruro di solforile  $SO_2Cl_2$  si forma soltanto col metodo di Regnault, azione del cloro sopra  $SO_2$ . Le osservazioni di Williamson, Schiff e Odling, i quali studiarono l'azione del PCl<sub>5</sub> sull'acido e sull'anidride solforica, (1) si riferiscono a delle mesco-

(1) L'autore attribuisce a Williamsom e a Schiff l'esame dell'azione del PCl<sub>5</sub> sull'anidride solforica, mentreché tanto l'uno quanto l'altro si occupava dell'idrato solforico. Una osservazione di Persoz e Bloch (1849) confermata da Kremers, sopra un solfocloruro fosforico condusse Schiff (1849) alla scoperta del cloruro di tionile SOCl<sub>2</sub>, ed in questa occasione egli riteneva probabile che un composto PCl<sub>5</sub>SO<sub>3</sub> descritto da Persoz e Bloch sia forse soltanto un miscuglio di POCl<sub>3</sub> e SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ma egli non confer378

lanze di cloruro di tionile SOCl $_2$  e di cloruro pirosolforico S $_2O_5Cl_2$ .—L'azione del PCl $_5$  sull'anidride solforica si comple a secondo le quantità adoperate secondo le equazioni.

$$S_2O_6 + PCI_5 = POCI_3 + S_2O_5CI_2.$$
  
 $3S_2O_6 + 2POCI_3 = 3S_2O_5CI_2 + P_2O_5.$ 

Il cloruro  $S_2O_5Cl_2$  bolle a 146° e pesa 1,819 a 18°. Si decompone coll'acqua lentamente e senza sibilo. La formazione di  $SO_2Cl_2$  nell'azione del POCl<sub>3</sub> sul solfato piombico (Odling) non si conferma.

L'osservazione di Williamson e di Schiff sulla formazione di SO<sub>3</sub>HCl nell'azione del PCl<sub>5</sub> sull'acido solforico viene confermata. Tal composto si forma anche coll'ossicloruro di fosforo.

 $SH_{2}O_{4} + 2POCI_{3} = SO_{3}HCI + 2PHO_{3} + HCI.$ 

Bolle a 158°,4 e pesa 1,776 a 18°. Si decompone coll'acqua con reazione molto energica.

Il metodo di preparazione del SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> proposto da Carius, azione del PCl<sub>5</sub> sul solfato piombico, non dava resultato neppure. La reazione si compie secondo l'equazione.

 $SO_4Pb + 2PCl_5 = SO_2 + Cl_2 + 2POCl_3 + PbCl_2$ .

con traccie di SOCl<sub>2</sub>, di SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e di S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>.

Il cloruro di soforile SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> preparazione col metodo di Regnault offre le seguenti reazioni:

 $SO_2Cl_2 + H_2O = HCl + SO_3HCl.$   $SO_2Cl_2 + SH_2O_4 = 2SO_3HCl.$  $SO_2Cl_2 + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3 + Cl_2.$ 

(Giorn. di Jena 1871, p. 235 e 292).

MICHAELIS – Azione del PCl<sub>3</sub> sopra anidridi e cloruri.

PCl<sub>3</sub> non agisce sul SO<sub>2</sub> (a 140°) e sul As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (a 200°). POCl<sub>3</sub> non agisce sopra As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a 160°)

l cioruri di tionile e di selenile si decompongono mutuamente

$$seOCi_2 + sOCi_2 = sO_2 + seCi_4$$
.

(Giorn. di Jena 1871, p. 240).

mava, come dice Michaelis, quel resaltato dell'azione del PCI5 sull'anidride solforica. Per completare la letteratura non citata da Michaelis, diremo che Persoz e Bloch studiarono anche l'azione del PCI5 sul solfato mercurico, ore dicono aver ottenuto un composto SO3, P2CI10. Gerhardt e Chiozza (1853) ripetono questo sperimento e credono aver ottenuto una mescolanza di POCI3 e SO2CI2. L'osservazione di G. e Ch. che l'azione del PCI5 sull'acido solforico dia POCI3 e SO3 non è stata confermata da ulteriori ricerche. U.S.



Ricerche di Chim. agraria; analisi e calcoli i quali insegnano che il fieno rinchiude oltre al celluloso, una o più sostanze con 55 0/0 C, che si trovano negli escrementi.

(Landw. Versuchs Stationen 13, 222).

GEUTHER E MICHAELIS — Sulla valenza del fosforo, e sull'azione del PCl<sub>3</sub> e del bromo sull'acido benzoico.

PCl<sub>3</sub> e bromo si decompongono coll'acqua o coll'ac. ossal. cristal. secondo l'equazione:  $3PCl_3 + Br_6 + 3H_2O = 2POCl_3 + POBr_3 + 3HCl + 3HBr. -In modo analogo si formano i cloruri di benzoile e d'acetile, se invece dell'acqua si mette gli acidi corrispondenti. Il composto POCl_3Br, osservato da Wichelbaus è soltanto un miscuglio dei due ossicloruri.-Bromuro di benzoile si scioglie nel POCl_3 e si trasforma in cloruro: <math>3C_7H_5OBr + POCl_3 = 3C_7H_5OCl + POBr_3$ .

#### K. KNAPP - Sulla costituzione della fiamma.

La combustione completa non è la sola causa della fiamma incolora nelle lampade di Bunsen. La fiamma azzurra si produce anche con azoto, HCl o  $CO_3$ .—Le cause principali possono essere il raffreddamento e la diluizione del gas combustibile.

(Journ. f. pr. Ch. (11), 1, p. 428).

(Giorn. di Jena 1871, 242).

K. RBUSS — Valvola di sicurezza per il bagno maria.

(Zeitschr. anal. Ch. 1870, 336).

0. PETTERSON - Disseccamento del joduro potassico.

La temperatura non deve sovrapassare i 180°; a 200° comincia la formazione di jo dato e colla fusione si perde del jodio. (Ischr. anal. Ch. 1870, 362).

O. JACOBSEN — Essenza di geranio dalle Iudie. (Vedi Gaz. Chim. p. 185).

(Ann. Chem. 157, 232).

F. GRIMM—Distillazione secca del butirato coll'acetato calcico. (V. Gaz. Chim. p. 279). (Ann. Chem. 187, 240).

E. SOMMARUGA — Sull'acido na/tilopurpurico. (Vedi Gaz. Chim. p. 281 e 100). (Ann. Chem. 157, 327).

W. H. PERKIN — Derivati della cumarina. (Vedi Gaz. Chim. p. 99 e 206). (London Chem. soc. 9 p. 37).

R. FITTIG — Sopra alcune regolarità nella serie aromatica.

Alcune ricerche di V. Meyer rendono assal probabile che alcuni corpl finora ritenuti orto-composti, sono piuttosto meta-composti e viceversa. Un fatto importante in questo riguardo è, che tutti gli orto-composti, trattati colla mescolanza cromica, non danno prodotti d'ossidazione analoghi ai meta-e para-composti, ma vengono completamente distrutti. Così l'ortoxilene e l'acido ortotoluilico, l'acido ftalico, e salicilico, gli orto-derivati del toluene (da Beilstein ritenuti metaderivati). Nei composti misti (orto-meta, orto- para) soltanto la porzione meta o para da dei prodotti diretti di ossidazione.

L'azione degli acidi solf. o nitr. sul toluene dà sempre due isomeri, per lo più para è una piccola quantità di orto. Cloro e bronno agiscono senza dubbio nel medesimo modo e con questo si spiegano alcune osservazioni singolari di Huebner e Wallach.— Meta-derivato non possono formarsi nelle condizioni indicate.—Osservazioni sopra i differenti xileni, sopra l'acido protocatecnico, e isoftalico.

D. HOWARD - Un nuovo alcaloide della China. (Vedi Gaz. Chim. Ital. p. 128).

(Lond. Chem. soc. 9, 61).

H. VORBRINGER — Dosamento del ferro in forma di fosfato.

Dalla soluzione acetica precipita del fosfato calcico insieme a quello ferrico. Si ottiene invece del fosf. ferrico puro, se prima di aggiungere dell'acido acetico, non si aveva aggiunto troppo ammoniaca e si scalda leggiermente la soluzione molto allungata, (Giorn. di Chem. analit, 1870, p. 457),

## J. THOMSEN — Alcune costanti dell'idrogeno e dell'ossigeno.

Determina nuovamente che 2 vol. d'idrogeno si combinano nella combustione esattamente con 1 vol. d'ossigeno e calcola il peso atomico dell'ossigeno a 13,96, pienamente d'accordo con Stass.—Nella formazione di un grammo d'acqua si svolgono 3782 calorie e il calore di combustione dell'idrogeno si calcola a 34000 calorie.

(Berichte Berlin, 1870, p. 927).

### J. THOMSEN - Sperimenti di corso.

Combustione dell'ossigeno nell'idrogeno e dell'ossigeno con fiamma fuliginosa.— Variazione di peso nell'ossidazione e nella riduzione dell'ossido di rame.

(Berl. Berichte 1870, p. 930).

A. MICHAELIS — Azione di PCl<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> sull'anidr. solforosa.

La reazione è:  $2PCl_3Br_2 + SO_2 = 2POCl_3 + SBr_4$ . Il perbromuro di zolfo si decompone nella distillazione in bromo e  $S_2Br_2$ . Quest'ultimo bolle in una corrente di CO<sub>2</sub> a 240-220° e rassomiglia al cloruro corrispondente.

(Giorn. di Jena 6, 297).

#### E. STAPFF - Preparazione del formiato trietilico.

Importa adoperare etilato sodico disseccato a 180°, il quale si cuopre di uno strato di etere anidro, si aggiunge lentamente la quantità voluta di cloroformio e si scalda agitando a bagno maria. Rendita 43 p. C. del cloroformio adoperato.

(Giorn. di Jena 6, 325).

#### DARMSTAEDTER E NATHAW - Sul nitronaftol.

L'acido nitrossinaftalico, ottenuto da Dusart coll'azione della potassa e della calce sulla nitronaftalina in presenza di acqua e aria, è identico col nitronaftol, fonde a 154°. La soluzione solforica di naftol, tratt. col nitrito potassico, e l'alcoolico con NHO3 danno del dinitronaftol. (Berl. Berichte 1870, 943).

Ugo Schiff - Sintesi della coniina. (Vedi Gaz. Chim. p. 46).

(Berl. Berichte 1870, 496).

J. THOMSEN - Preparazione del cloro da HCl e ossigeno.

Nella reazione dell'ossigeno sul HCl gassoso si svolgono 10224 calorie per ogni atomo di ossigeno. Deacon trovò una quantità maggiore siccome calcolava per la formazione di acqua invece di quella del vapore d'acqua. (Vedi Gaz. Chim. p. 189).

(Berl. Berichte 1870, p. 955).

C. W. BLOOMSTRAND-Sopra acidi solfocopulati.

Azione del cloruro solfotoluilico sul solfamilato sodico.

 $\{ {}^{SO_2.C_7H_7}_{Cl} + S \{ {}^{Na}_{C_5H_{11}} = NaCl. + \{ {}^{SO_2.C_7H_7}_{S.C_5H_{11}} \}$ 

L'etere toluilosolfotionico è un llquido oleoso, molto stabile, che non si saponifica colla barite. Per preparare i salì, bisogna decomporre il cloruro solfotoluilico col solfidrato potassico.

$$\begin{cases} SO_{2}.C_{7}H_{7} + 2KHS = KCl + H_{2}S + \begin{cases} SO_{2}.C_{7}H_{7} \\ SK \end{cases} \end{cases}$$

Tutti i sali sono molto stabili, anche quello di argento. La soluzione dei sali alcalini riducono i sali ramici a ramosi, come lo fanno gli iposolfiti.

Il cloruro solfotoluilico scaldato con solfito alcalino dà poi col HCl un precipitato di acido solfotoluilico. In modo analogo si preparava l'acido solfamilico.

(Berl. Berichte 1870, p. 937).

E. LENSSEN - Esame delle bacche di Berberis vulgaris.

(Berl. Berichte 1870, p. 966).

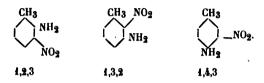
W. KNOP - Sdoppiamento delle sostanze albuminoidi.

(Berl, Berichte 1870, p. 969).

Digitized by Google .

V. MEYER — Osservazioni sulla memoria di Beilstein e Kuhlberg : Sulla nitroortotoluidina.

Huebner aveva ottenuto colla nitrazione dell'acido bromobenzoico 1-3 due acidi 4,3,2 e 4,3,6 i quali conducono poi agli acidi nitrobenzoici 4,2 e 4,6 tra di loro identici. Così credevano anche B. e K. che la toluidina 4,3 desse due derivati nitrici isomerici, i quali poi conducono colla disamidazione al medesimo nitrotoluene. V. Meyer espone che il confronto fatto da B. e K. non può essere ammesso. Tutti i fatti conosciuti conducono all'ipotesi, che Cl, Br, I o NO<sub>2</sub> introdotti nell'anilina o nella toluidina scelgano sempre il posto più vicino al gruppo amidico e da questo punto di vista, Meyer ritiene assai probabile, che la nitrazione delle toluidine 1,2; 1,3; 1,4, conduca alle nitrotoluidine:



Le toluidine 1,2 e 1,4 conducono al medesimo nitrotoluene 1,3, mentrecchè la toluidina 1,3 dà il nitrotoluene 1,2, però senza formare prima due nitrotoluidine isomeriche. Di fatti l'ammissione di B. e K. non è mai stata provata collo sperimento. MERZ E WEITH-Tioanilina e Tiotoluidina. (Vedi Gazz. chim. ital. p. 337).

UGO SCHIFF.

#### **Annalen der Chemie und Pharmacie**

#### t. CLVIII, fasc. d'aprile 1871

E. ANGERSTEIN-Notizie inforno agli acidi bromo- e dibromo-benzoico, p. 1.

L'autore dimostra, che l'acido bromobenzoico preparato col procedimento di Peligot, facendo agire bromo sul benzoato d'argento, è identico con quello, che si ottiene col procedimento di Reinecke per l'azione diretta del bromo sull'acido benzoico. Esso fonde a 132-153°; Peligot trovò un punto di fusione troppo basso perchè l'ottenne contaminato con acido benzoico, del quale riesce possibile sbarazzario per l'ebollizione con acqua, i cui vapori trascinano l'acido benzoico. Il bromobenzoato baritico preparato sia coll'acido bromobenzoico di Peligot, sia con quello di Reinecke corrisponde alla formola Ba  $(C_7H_4BrO_2)_2 + 4H_2O$ . Anche l'acido bromonitrobenzoico preparato coll'acido di Peligot è identico coll'acido  $\beta$ -bromonitrobenzoico già conosciuto. Riducendo il sale sodico dell'acido  $\beta$ -bromonitrobenzoico con stagno ed acido cloridrico non si ottiene, secondo l'autore, che l'acido metaamidobenzolco e non vi si forma nessun altro acido isomero.

L'acido dibromobenzoico preparato scaldando in tubi chiusi del bromo con acido benzoico e con acqua a 200-230° è un po' difficile a separare dagli acidi mono- e tribromurati, che nello stesso tempo si formano. Esso fonde a 223-227°. Il suo sale baritico cristallizza con  $2 H_2O$ . Trattando l'acido dibromobenzoico con acido nitrico si ottiene l'acido dibromonitrobenzoico, il quale col sodio e col bario dà i sali

## $C_6H_2Br_2NO_2COONa + 3H_2O e (C_6H_2Br_2NO_2COO)_2Ba + 2H_2O$

e ridotto con stagno ed acido cloridrico genera l'acido dibromoamidobenzoico  $C_6H_2Br_2NH_2COOH$  fusibile a 196° oltre dell'acido metaamidobenzoico.

L. H. FRIEDBURG-Sulle condizioni nelle quali si forma l'acido ortomonobromobenzoico, p. 19.

L'acido ortomonobromobenzoico preparato col procedimento di Reinecke, per l'azione del bromo sull'acido benzoico in presenza dell'acqua, fonde quando è puro, a 155°. Mescolato con acido benzoico fonde a temperatura più bassa persino inferiore al punto di fusione dell'acido benzoico. Fuso con potassa caustica genera acido salicilico ed, a quanto pare, anche acido paraossibenzoico. Con acido nitrico concentrato produce, come è noto, simultaneamente gli acidi  $\alpha$ -e- $\beta$ -bromonitrobenzolco; il primo è poco solubile e fonde a 230°, il secondo è molto più solubile e fonde a 140°.

La benzamide, la quale fonde a 125° (e non a 115°), scaldata con bromo ed acqua a 120° dà dell'acido ortobromobenzoico fusibile a 155°. Pare che il benzonitrile, bromurato e poi trattato con potassa, dia dell'acido parabromobenzoico.

L'autore ha pure tentato di preparare l'acido metabromobenzoico (bromosalilico) ma non vi è riuscito nè coll'azione del bromuro di fosforo sull'acido salicilico o salicilato di metile nè per la trasformazione dell'acido antranilico in diazometaamidobenzoico (il quale è un corpo assai poco stabile) e successivo trattamento con acido bromidrico (4).

H. HUEBNER, p. 33, sotto la cui direzione sono state fatte le ricerche precedenti di Angerstein e Friedburg, le accompagna con considerazioni teoriche rivolte particolarmente a far rilevare, che non sia conveniente dar soverchia importanza alle formole grafiche, colle quali sogliono rappresentarsi i corpi della serie aromatica, e come le così dette determinazioni del luogo qualche volta siano vere saltanto per rapporto ad una certa immagine adottata.

G. KRAEMER E A. PINNER - Azione del cloro sull'aldeide, p. 37.

Facendo agire il cloro sull'aldeide, finchè non agisca più nemmeno a 100°, si ottengono due strati, uno inf. quasi solido ed uno sup. formato d'acqua satura diHCl. Il prodotto principale è un corpo bollente a 163-165°, che gli autori considerano come aldeide crotonica triclorurata o crotonclorale  $C_4H_3Cl_3O$  ossia  $CCl_3-CH=CH-CHO$ .

La sua formazione si spiega anmettendo che l'aldeide dapprincipio si trasformi in aldeide crotonica per l'azione di HCl e che questo corpo subisca in seguito la clorurazione.

ll crotonclorale è un olio, che non si mescola coll'acqua ma si combina producendo un idrato cristallino, fusibile a 78°, poco solubile nell'aqua fredda, molto più nell'acqua calda e solubilissimo nell'alcoole. Tanto il crotonclorale quanto il suo idrato si scompongono facilmente cogli alcali, formando oltre formiato e cloruro, un corpo oleoso, diclorallilene  $C_3H_2Cl_2$ , che bolle a 78° e che è capace di combinarsi con 2Br formando  $C_3H_2Cl_2Br_2$  bollente a 190°.

Ossidando il crotonclorale con acido nitrico fumante, ottiensi dell'acido triclorocrotonico  $C_4H_3Cl_3O_2$  corpo cristallino fusibile a 44°, che bolle a 234-236° e che richiede 25 parti d'aqua per sciogliersi. Per l'azione dell'idrogeno nascente (Zn ed HCl) questo acido viene ridotto ad acido monoclorocrotonico  $C_4H_5ClO_2$  fusibile a 100°, che si può. ottenere in bei cristalli e che può combinarsi col bromo (2).

(1) Richters riusci a trasformare l'acido antranilico in metabromobenzoico, usando dello stesso processo che all'autore non diede risultati. (Vedi Gaz. Chim. Ital. p. 371).

(2) Conviene notare che le formole adottate dagli autori non vanno d'accordo colle loro analisi, poiché l'idrogeno trovato eccede sempre considerevolmente quello calcolato dalle formole. Le formole  $C_4H_5CH_3O$ ,  $C_4H_7CH_3O_2$ ,  $C_4H_5CH_3O_2$  pei corpi detti crotonclorale, suo idrato ed acido triclorocrotonico corrispondono assai meglio di quelle sopra riferite alle analisi; è vero però che torna allora più difficile render conto della scomposizione del crotonclorale per gli alcali, nella quale dere formarsi il dicloralliene  $A_1$  L. A. CLAUS-Study sugli acidi azosolforici (Schwfelstickstoffsäuren), p. 52 (V. Gazz. chim. ital. p. 487 e p. 191).

Continuando i suoi studì sull'azione dell'acido solforoso o del solfito potassico sul nitrito potassico, l'autore è arrivato a distinguere due classi principali di prodotti, quella degli acidi solfoammonici (descritti in una precedente memoria, Annal. d. Chem. u. Pharm. CLII, 336), che si possono riferire ad un tipo ideale  $NH_5$ , in cui 2, 3 o 4 H sarebbero sostituiti da SO<sub>3</sub>H, e quella degli acidi ossiazosolforici (solfoossiazoacidi), nei quali N pentavalente oltre di esser combinato con SO<sub>3</sub>H si trova in parte anche combinato con ossigeno.

Formansi principalmente gli acidi solfoammonici, quando su una molecola di nitrito potassico si fa agire più d'una molecola di solfito, ed all'incontro si producono di preferenza gli acidi ossiazosolforici, quando predomina il nitrito potassico. Facendo passare una corrente di SO<sub>2</sub> in una soluzione alcalina di nitrito potassico ottengonsi dapprincipio i sali potassici degli acidi ossiazosolforici, ma prolungando l'azione del SO<sub>2</sub> e adoperando soluzioni diluite, il prodotto finale è sempre il trisolfammoniato potassico NH<sub>2</sub> (SO<sub>3</sub>K)<sub>3</sub>. Gli ossiazosolfati si possono dunque considerare come prodotti intermed1, che debbono la loro origine ad una riduzione meno perfetta di quella che trasforma il nitrito in solfoammoniato.

Facendo agire SO<sub>2</sub> su una soluzione alcalina di nitrito potassico senza evitare il riscaldamento, che spontaneamente si produce, formasi un precipitato cristallino (denominato A dall'autore), il quale con acidi diluiti sviluppa NO e che è un miscuglio di trisolfoammoniato potassico con un ossiazosolfato, il quale è facilmente solubile e così poco stabile, che l'autore non è riuscito ad isolarlo; in cambio l'autore descrive le scomposizioni che subisce in varie circostanze. Sciogliendolo a freddo in poc'acqua per separarla dal trisolfoammoniato, la soluzione dopo poco tempo si scompone depositando dei cristalli quasi insolubili di idrossiazodisolfato potassico

## $HON(SO_3K)_2 + 2H_2O_2$

Quando durante l'azione del SO<sub>2</sub> sul nitrito potassico si pone cura a raffreddare per evitare il riscaldamento, si ottiene un precipitato (detto B dall'autore), il quale è un miscuglio di trisolfoammoniato potassico con un ossiazosolfato differente da quello contenuto in A, ma anche esso così poco stabile che non si riesce ad isolarlo. La reazione caratteristica del precipitato B, che lo distingue da A, è la scomposizione che subisce quando viene bollito con acqua, che allora d'un tratto si scompone sviluppando azoto ed ossido d'azoto, si precipitano al raffreddamento dei cristalli di disolfoammoniato e si trova nel liquido del solfato acido di potassio ma nessuna traccia d'ammoniaca. L'autore descrive ancora altre reazioni di B e le paragona con quelle di A. Il • solfoazinato potassico • di Frémy non è, secondo l'autore, una specie chimica definita, ma è invece un miscuglio di A e B.

Si descrive in seguito più dettagliatamente il sopramentovato idrossiazodisolfato potassico (identico col solfoazotinato neutro di Frémy), i vari modi di prepararlo e le sue scomposizioni. Allo stato puro si scompone con grandissima facilità; la potassa caustica lo rende un pò più stabile. Nelle sue scomposizioni, tanto in quella spontanea, quanto in quelle che subisce per l'acqua bollente o per acidi diluiti si forma il solfoazidinato potassico di Frémy, che l'autore chiama solfoidrossilammato potassico  $H_2ON.SO_3K$  e che si può considerare come idrossilammina, in cui H è sostituito da  $SO_3K$  o come solfammato potassico, in cui H del  $H_2N$  è rimpiazzato da OH. La sua formazione avviene secondo l'equazione:

## $HON(SO_3K)_2 + H_2O = KHSO_4 + H_2ON.SO_3K$

La soluzione del solfoidrossilammato potassico, resa alcalina a freddo, mostra le

reazioni dell'idrossilammina. Il sale e l'acido solfoidrossilammico, che può venir messo in libertà senza scomporsi, sono relativamente più stabili degli altri azosolfati. L'autore li considera come appartenenti ad una classe particolare di composti (acidi solfammici), che rinchiude N trivalente, mentre le due altre classi sopradette di acidi azosolforici contengono N pentavalente.

E. REICHENBACH - Sulle fogile di gelso dal Turchestano, p. 92.

L'autore ha determinato l'azoto contenuto nelle foglie di 5 specie di gelso dal Tarchestano ed ha trovato, che contengono da 3,38 a 4,05 p. e. d'azoto; sono quindi in media un pò più ricche d'azoto delle foglie chinesi (3,13 p. c.) e giapponesi (3,29 p.).

J. v. LIEBIG — Intorno alla malattia dei bachi da seta, p. 96.

L'autore crede, che la malattia dei bachi da seta europei provenga in gran parte dalla cattiva qualità delle foglie, colle quali vengono nudriti e che offrono loro un alimento insufficiente. I Chinesi e Giapponesi dedicano molto più cura alla cultura del gelso di quanto sogliono fare i cultori europei. Togliendo al gelso ogni anno una parte delle sue foglie, senza rimpiazzare questa perdita per mezzo di concime, il suolo impoverisce e l'albero finisce per produrre delle foglie meno atte al nudrimento dei bachi. Le malattie si sviluppano e propagano senza dubbio con particolare facilità tra bachi imperfettamente nudriti.

B. TOLLENS – Punto d'ebollizione e volume specifico dell'alcool allilico, p. 104.

L'alcool allilico secco bolle a 96-97°; quando contiene acqua passa a 89°-100°. Dal peso specifico determinato a varie temperature tra 0° e 96° si calcola per la dilatazione dell'alcool allilico la formola

#### $Vt = Vo + 0,000879t + 0,0000026t_2$

Il volume specifico per la temperatura dell'ebollizione è 73,92. L'autore fa osservare, che tutti i composti allilici bollono alla stessa temperatura dei composti corrispondenti propilici.

AD. LIEBEN ED A. ROSSI – Trasformazione dell'acido formico in alcoole metilico, pag. 407. (Vedi Gaz. Chim. Itzl. p. 164).

K. KNAPP — Intorno alla determinazione dell'acido carbonico nell'acqua dei pozzi, pag. 112.

Si deve a Pettenkofer un metodo per determinare l'acido carbonico libero delle acque, il quale metodo consiste a mescolare l'acqua con soluzioni di CaCl<sub>2</sub>,H<sub>4</sub>NCl e con una nota volume d'acqua di calce titolata. Dopo 12 ore si titola la calce, rimasta in soluzione, per mezzo dell'acido ossalico. L'aspettare per 12 ore è necessario per dar il tempo al carbonato calcico, dapprincipio amorfo e solubile di diventar cristallino ed insolubile. Per ovviare a quest'inconveniente Pettenkofer ed in seguito Mohr sostituivano l'acqua di barite all'acqua di calce.

L'autore ha trovato, che diffatto l'acqua baritica dà risultati esatti per la determinaizone del CO<sub>2</sub> uell'acqua pura e senza che facesse d'uopo aspettare. Ma adoperando lo stesso metodo per determinare l'acido carbonico libero delle acque dei pozzi, contenenti sali calcici, l'uso dell'acqua di barite presenta il medesimo inconveniente dell'acqua calcica. L'autore raccomanda quindi per le acque, che contengono poca magnesia; di riscaldare dopo l'aggiunta dell'acqua di barite affin di render insolubili i carbonati, e per quelle più ricche di magnesia seguire le indicazioni speciali date in proposito da Pettenkofer.

POPP — Sugli escrementi del pipistrello comune, p. 115.

Gli escrementi del pipistrello d' Egitto sono per 4/5 formati da urea ed evidentemente ne costituiscono l'urina. Non si sa cosa diventa la materia fecale. All'incontro gli escrementi del pipistrello comune (Rhinolophus Hipposideras) sono formati di materia fecale (principalmente astucci di ali d'insetti non digeriti) mescolata col prodotti di scomposizione dell'urina, particolarmente sali ammoniacali. Non vi si trova nè urea, nè acido urico o ossalico.

384

L'acido butirico estratto dal butiro di vacca, e quello, che si ottiene, secondo Blyth, per l'ossidazione della coniina, sono acido normale (identico con quello di fermentazione); quello invece, che si estrae dalla carruba è dell'acido isobutirico. Nel distillato di tamarindi l'autore non trovò acido butirico ma solo acido acetico.

I. VOLHARD-Sulla decomposizione del cianogeno per l'acido cloridrico alcoolico, p. 118.

Come è noto il cianogeno in soluzione acquosa sotto l'influenza dell'aldeide o dell'acido cloridrico si trasforma in ossamide. L'autore ha trovato, che facendo passare una corrente di cianogeno nell'alcool assoluto saturo di HCl si precipita del H $_4$ NCl e nello stesso tempo si forma dell'etere ossalico e del cloruro d'etile.

#### $C_2N_2 + 4C_2H_5OH + 4HCI = C_2O_2(C_2H_5O)_2 + 2H_4NCL + 2C_2H_5CI$

Innoltre si forma un poco di formiato d'etile e nel caso che i'alcool non era saturo di HCl anche dell'ossamide.

T. E. THORPE E H. MORTON - Sull'acqua del mare irlandese, p. 122.

Gli autori comunicano i risultati dell'analisi da essi eseguita, dalla quale si rileva, che l'acqua del mare irlandese ha press'a poco la medesima composizione di quella dell'oceano atlantico, solo che la prima è un poco più diluita, evidentemente a causa dei fiumi, che vi versano la loro acqua.

A. MATTHIESSEN E W. BURNSIDE — Azione del cloruro di zinco sulla codeina, p. 131. (Tolta dai Precedings of the Royal Society XIX, 71).

Scaldando il cloridrato di codeina con un eccesso di cloruro di zinco in soluzione concentrata a 170-180°, si ottiene il cloridrato d'una nuova base l'apocodeina, che contiene gli elementi dall'acqua in meno della codeina. Il cioridrato d'apocodeina è un corpo amorfo solubile nell'acqua e viene precipitato dalla soluzione acquosa per mezzo dell'acido cloridrico, in cui è insolubile. La base li bera C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> è una massa amorfa, solubile nell'alcool, etere, cloroformio e quasi insolubile, nell'acqua.

Le sue reazioni rassomigliano molto a quelle dell'apomorfina; intanto il coloramento rosso prodottovi dall'acido nitrico è molto più persistente di quello analogo prodotto coll'apomorfina. Innoltre l'apocodeina non si scompone tanto facilmente quanto l'apomorfina. I cloridrati delle due basi mostrano anche qualche differenza nella loro azione fisiologica.

L'acido iodidrico reagendo sulla cadeina non produce CH<sub>3</sub>I, come lo si aspettava, ma dà invece l'iodidrato d'una nuova base.

F. C. G. Müller – Esperienza di corso, p. 133.

Per mostrare il riscaldamento del m<sup>3</sup>rcurio pel passaggio d'una corrente elettrica, si fa passare la corrente attraverso il mercurio contenuto in un tubo ad U strozzato in mezzo fin ad  $\frac{1}{3}$  mm. di diametro. Il mercurio entra in ebbollizione nella parte ristretta del tubo e vi si produce una serie di scintille, cagionata dalla interruzione atternativa della corrente.

J. v. LIEBIG - Dichiarazione, p. 136.

Llebig dichiara, che la sola preparazione, che porta a giusto titolo il suo nome è l'estratto di carne da Fray-Bentos nell'America del Sud, il quale prima di esser messo in commercio viene sempre esaminato da lui e da Pettenkofer; mentre non ha nulla che fare con varie altre preparazioni, estratto di malto, latte condensato ecc., che vengono messe in commercio munite abusivamente del suo nome.

A. LIEBEN.

#### Archives del Sciences physiques et naturelles.

t. XL, fascicoli di gennaro, febbraro, marzo e aprile 1871.

Nel primi quattro fascicoli di quest' anno degli Archives des Sciences physiques et naturelles pubblicati a Ginevra, sono contenute le sole memorie seguenti che possono interessare i cultori di chimica.

BUNSEN - Ricerche calorimetriche, p. 25-60. (Vedi Gaz. Chim. Ital. p. 61).

C. TOMLINSON — Dell'azione delle basse temperature sulle soluzioni saline soprasature, p. 84-88.

È noto per le esperienze specialmente di Gernez che le soluzioni soprasature cristallizzeno solo quando vengono in contatto ad un cristallino, che fa da *nucleo*, della medesima sostanza contenuta nella soluzione o di una sostanza isomorfa con essa.

Le esperienze di Tomlinson tendono a mostrare che in maneanza di un nucleo le soluzioni fortemente soprasature, raffreddate da $-18^{\circ}$  a $-24^{\circ}$  si solidificano in masse d'idrati non stabili, di composizione variabile, senza cristallizzare; e che le soluzioni così solidificate portate a 0° si fondono nuovamente dando soluzioni perfettamente trasparenti senza separazione di sale. In generale quando le soluzioni saline soprasature sono portate a $-24^{\circ}$ , secondo, l'autore dopo alcuni minuti cominciano a nascere sulle pareti o alla superficie del liquido dei cristalli letraedrici, i quali continuano a crescere sino a che l'intera soluzione si trova trasformata in una massa. Innalzando la temperatura sino a 0°, il solidosi scioglie radidamente, e la soluzione ritorna perfettamente trasparente. (Philosophical Magazine, ottobre 1870).

COSTANT KOSMANN — Ricerche analitiche sulle rocce in relazione ai loro principj assimilabili dai vegetali, p. 153-179. (Vedi Gaz. Chim. Ital. p. 178).

L. BLEEKRADE - Sopra una curiosa proprietà del coton polvere, p. 277-279.

L'autore all'occasione di alcune esperienze sull'infiammabilità del coton polvere colla scintilla elettrica, avendo immidito questa sostanza con liquidi molto infiammabili (solfuro di carbonio, etere; benzina, alcool), osservò che in tal caso il solo llquido piglia fuoco, mentre che il coton polvere restava senza alterazione in mezzo al liquido infiammato, coll'apparenza di una piccola massa di neve che si fonde lentamente. L'autore dopo avere cercato di dare una spiegazione, di questo fenomeno, termina facendo osservare che può conservarsi del coton polvere sotto uno strato di bisolfuro di carbonio o di benzina, senza che in caso d'incendio vi sia pericolo di esplosione. Basta in seguito esporlo per alcuni istanti all'aria per fargli nuovamente acquistare le proprietà esplosive. (*Philosophical Magazine* gennaro 1871).

G. GORE — Azione termoelettrica dei metalli e dei liquidi, p. 358-360. (Vedi Gazzetta Chim. Ital. p. 208). E. PATERNÒ.

#### Bendiconti del Beale Istituto Lombardo.

Vol. IV, 1874 fasc. I a 1X.

Adunanze dal 12 gennaro al 4 maggio 1871.

G. A. BARBAGLIA — Intorno alla preparazione della bossina, p. 229-232 (1). La bossina, alcaloide che si estrae dal Boxus sempervirens L. è di difficile purifi-

(1) Questa è la sola memoria di chimica che in quest'anno sia stata presentata al R. Istituto Lombardo.

cazione; e quasi sempre si trova mischiata ad un principio resinoso colorante, e ad altre impurezze sovente che l'hanno fatto descrivere come colorata in rossigno o aranciata, e come dotata di un odore sui generis, mentre che essa è bianca ed affatto inadora. In signor Barbaglia è riuscito ad avere della bossina pura col seguente processo:-Si fa dapprima un decotto acido, coll'acido solforico, delle foglie e dei ramoscelli verdi del bosco; lo si decompone col carbonato di soda o colla calce in eccesso, il precipitato che se ne ottiene si lava bene, si secca e si tratta con alcool assoluto o molto concentrato; si distilla l'alcool e il residuo si tratta con acqua acidulata di acido solforico seguendo le norme indicate da Baldassere Pavia (Bullettino farmaceutico, vol. 8°, 1868, p. 60, per separare la parabossina; il solfato di bossina risultante, si decompone nuovamente a 40-50° col carbonato di soda in eccesso, e il precipitato che si ottiene ben lavato e sospeso nell'acqua si sottopone all'azione di una corrente di anidride carbonica, la quale lo scioglie; facendo però bollire la soluzione la resina sciolta per effetto dell'acido carbonico si depone, mentre resta in soluzione il carbonato dell'alcaloide; filtrando e decomponendo il filtrato con dell'ammoniaca, si ottiene per lo più un precipitato di bossina bianchissima; in caso diverso si ripete il trattamento una seconda volta.

L'autore si propone di esaminare se la bossina così precipitata sia veramente un solo corpo o un miscuglio di due o più alcaloidi. E. PATERNÒ.

## Società reale di Napoli.

Rendiconto dell'accademia delle scienze fisiche e matematiche.

#### Anno X, 1871, fasc. 3º e 4º.

In questi due fascicoli, troviamo di chimica, solamente due memorie del professore De Luca.

S. DE LUCA — Riverche chimiche sull'allume ricarata dall'acqua termo-minerale della Solfatara di Pozzuoli, p. 63-64.

Abbandonando per circa un anno, in un luogo tranquillo, all' evaporazione spontanea, l'acqua della Solfatura concentrata al decimo, furono ottenuti dei cristalli la cui forma era quella dell'allume ordinario, come ebbe a dichiararlo il prof. Scacchi, e che si mostrarono composti come segue:

Acqua	40,98
Acido solforico (calcolato anidro)	36,74
Allumina	6,70
Ammoniaca, AzH <sub>4</sub> O	10,82
Protossido di ferro	0,97
Lesquiossido di ferro	4,40
Calce	0,65
Magnesia	0,30
Potassa	0,17
Soda manganese e perdite	1,57
	100.00

SKEASTIANO DE LUCA — Osservazioni sopra diverse varietà di fagioli, p. 70-78. L'autore ha portato a compimento delle numerose ricerche sopra 188 varietà di fa-

## 388

gioli coltivati nelle diverse provincie italiane e provenienti dall'esposizione di Parigi del 1867. Di ogni varietà di fagioli è stato determinato il numero ed il peso totale, il volume apparente ed il volume reale. il peso di 10 semi ed il peso dei medesimi dopo averli disseccato a 140°, e quindi è stata calcolata la perdita rappresentante l'umidità totale centesimale. È stata pure determinata la densità ed infine la quantità totale di ceneri sopra 10 semi e la quantità centesimale.—Tutti questi risultati si trovano ordinati in quadri che l'autore ha fatto seguire da opportune dichiarazioni sulle diverse varietà dei fagioli esaminati. E. PATERNO.

# NOTIZIE VARIE

Il prof. Alfonso Cossa in questi giorni si è recato in Dresda per prend. re parte al congresso dei Direttori d'llo stazioni agrarie di Germania. Egli ci ha promesso un rapporto di quelle riunioni.

A doi fo Lieben attualmente professore di chimica nella R. Università di Torino è stato nominato nell'Università di Praga. Tutti i cultori di chimica in Italia conoscendo l'alto merito scientifico di lui, ne lamenteranno la perdita; ma il dispiacere pel suo allontanamento dalla penisola è maggiore in coloro che poterono apprezzarne non solo le doti dell'ingegno, ma ancora quelle elevatissime dell'animo.

Caile G

Digitized by Google

# ERRATA•CORRIGE

Pag.	3	linea	12	Gerhardi	leggi
•	IVİ		17	3	•
•	- 14	•	34	Phylosophical	. •
•	29	•	36	1803	•
•	- 44	•	18		•
•	43	•	25	3009-+4200-+3090	•
,	44 ivi	,	34 35	Verhandlunger	
,	46	;	30 9	lveitscbrift Chimie 3CO <sub>2</sub> +4ZnO+4H <sub>2</sub> O	
	50		2	Soluzisne	
	80		9	antoclave	
•	85	,	20	a	,
•	86		<b>้</b> อั	Sadebech	
•	ivi	,	19	molecola	
				**	
ъ	87		9	3(ŘSIO4	э
•	89		43	paragenesici	
•	ivi		24	Colbaltina	•
•	įvi		28	presentati	•
•	ivi		32	Perite	•
•	90		27-27	emiesaciossaedro	P
•	92 96		3 28	t. CLVI	•
	ivi		30	porti Wölher	*
;	100		48	$3(C_6H_7AzHCl) + 3S$	;
•	100	•	10	cloridato di solfo	•
				anilina	
	401	,	ivi	Ase(SO4)	,
	107		44	As <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) 420°	•
	124		50	Ausfürlich	•
	125	•	4	d'ottone	
	ivi		35	comforma	
	127	•	24	artovanadato	
	įvi		33	Descoizite	•
	141		34	PzCi7	•
•	128		7	artovanadato	,
•	135		36	chimiche	•
2	138		4	roico	
	ivi ivi		4	stato battuto	
•	156		17	acido propionica acetato d'argento	
;	ivi		ivi	acido acetico glaciale	;
;	462		9	mondo	
	164		7	dall'alcool	
	ivi		12	incondescente	
,	467		27	DRODUZIONE	
	179	) >	32	Leonharel	
	480		22	Leydotl	
,	181		26	forma *	
Þ	182		25	solidi	,
•	ivi		27	frequentamente	•
•	183		4	Tumilla	•
,	ivi		22	Schlackenrald	•
>	ivi	•	<b>2</b> 8	Urba	,
				CH3CH.OC2H5	
,	490	) >	22		•
•				CH3CH.OC2H5	
,	ivi	,	38	Per l'azione si ottiene acido	
				trisolfometinico	
				•	

ζİ Gerhardt . Philosophical 1813 1813 poca 3CO<sub>2</sub>+8ZnO+6H<sub>2</sub>O Verhandlungen Zeitschrift... Chemie 3CO<sub>2</sub>+8ZnO+8H<sub>2</sub>O Soluzione autoclave 0 Šadebeck molecole 3(R<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) paragenetici Cobaltina presentanti Pirite emiesacisottaedro t. CLVII posti Wöhler 2(C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>AzHCl) + 3S cloridrato solf solfo di anilina As<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 142° Ausfürlich l'ottone conforma ortovanadato Descloizite PbCl<sub>2</sub> ortovanadato chimique proico stata battuta acido propionico butirato d'argento acido butirico modo dell'aicool incandescente PRODUZIONE Leonhard Leidolt forme soliti frequentemente Jumilla Schlackenwald Vrba OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> CH3CH4 CH<sub>3</sub>CH<sub>4</sub> OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Per l'azione..... si ottiene un acido il cui sale di bario ba un apparenza simile ma è diverso dell'acido trisolfometinico.

Pag.	202	linea	27	Labarragne	leggi	Labharaque
,	ivi	,	33	dell'		dali'
,	203	,	26	invonveniente	,	inconveniente
	204	,	20	intorno	,	interne
	îvi	,	<b>5</b> 0	espoisione	,	esplosione
,	206	•	12	condotto in		condotte a
	ivi	,	38	si richiama	,	richiama
	233	,	<b>43</b>	sulle		alle
	ivi		33	dal		sul
•				C2H30 } 0		$C_{2H_3O}$
	<b>2</b> 37	•	34	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	•	C3H7 } 0
,	238		4	butilico	,	butirico
,	244	,	37	corrispondente	,	corrisponde
,	245	,	3i	$Cu(C_5H_9O)_2$	,	Cu(C5H9O2)2
	246		33	Stolmann	,	Stalmann
,	247		Å.	barici		basici
,	ivi	,	7	acido valerico	,	acido valerico ordinario
,	ivi	,	46	Stolmann	,	Stalmann
,	265	,	<b>4</b> 3	Kunol	,	Kundt
	276	,	16	72	•	172
,	281	,	<u>14</u>	223		323
,	ivi	peni	ltima	C8H8N4O4	•	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
,	290	,	33	Sohn		John
,	309		26	proporzioni	,	proporzionali
,	311		ívi	poco poco		poco a poco
,	312	> 1	iltima	Traite	,	poco a poco Traité
,	313	•	7	da Pront	, <b>`</b>	da Prout
,	ivi	,	12	eqivalente	•	equivalente
,	ivi		28	dentossido	3	dentossido
,	ivi		33	dentossido		deutossido
,	326		37	di Hittorf. Egli	,	di Hittor(, Egli
,	328		4	Trankfurt	,	Frankfurt
,	366		21	piragallico	,	pirogallico .
	372		22	colore	,	calore
,	380	,	33	Bloomstrond	,	Blomstrand
	387		2	sovente che	•	che sovente

٢

## Notizie storiche e considerazioni sull'applicazione della teoria atomica alla chimica e sui sistemi di formule esprimenti la costituzione dei composti.

#### S. CANNIZZABO.

### (Continuazione vedi pag. 314)

Ho già detto a pag. 18 e 19 come il Berzelius sin dai primi passi fatti nello studio delle proporzioni, comparando la composizione dei due ossidi di rame, e quella dei due ossidi di ferro (quali supponeva esistessero nei sali ferrosi e nei ferrici) era giunto alla conclusione che i due ossidi di rame, contenendo ossigeno come 1:2, fossero il primo e secondo grado nella serie di ossidazione, e i due ossidi di ferro, contenendo ossigeno come 2:3, il secondo e terzo, similmente che l'acido solforoso e solforico; cioè che gli atomi di ossigeno fossero negli ossidi di rame 1 e 2 ed in quelli di ferro 2 e 3 per un sol atomo di metallo, non avendo ragioni per considerare altrimenti la quantità di quest'elemento.

Perciò quando si pose ad esprimere la costituzione dei composti colle formule atomiche non esitò un momento ad attribuire ai sudetti ossidi le formule CuO CuO<sub>2</sub>, FeO<sub>2</sub> FeO<sub>3</sub>. Dall'altro lato (vedi pag. 215, 309) da altre considerazioni avea dedotto contenere l'allumina O<sub>3</sub>, non ostante che fosse l'unico ossido di alluminio, e le avea assegnato la formola AlO<sub>3</sub>. Le analogie tra l'allumina e l'ossido ferrico, che risaltavano già agli occhi dell'attento mineralogista, anche prima della scoverta dell'isomorfismo, collegavano le due formule FeO<sub>3</sub> AlO<sub>3</sub>, e le facevano reciprocamente confermare, come una conclusioue concordante a cui si giunge partendo da differenti punti di vista. Da questi pochi fatti parve al Berzelius poter dedurre:

1º che esisteva una serie continua di ossidi multipli dei metalli,

MO, MO<sub>2</sub>, MO<sub>2</sub>, MO<sub>4</sub>, MO<sub>5</sub>, MO<sub>6</sub>;

nel rame esistevano i primi due termini e mancavano gli ulteriori; nel ferro eravi il secondo e terzo e mancava il primo (che egli 50

Digitized by Google

cercò inutilmente), del 4 termine esisteva il corrispondente solfuro FeS<sub>4</sub> (pirite); nell'alluminio esisteva solo il terzo termine;

 $2^{\circ}$  che il primo ossido (p. es. CuO) era una base debole; il terzo (FeO<sub>3</sub>, AlO<sub>3</sub>) era nello stesso tempo un acido debole (ossido elettronegativo) ed una base debole; e che le basi più energiche erano quelle contenenti 2 atomi di ossigeno (MO<sub>2</sub>); come rilevavasi nei due ossidi CuO<sub>2</sub> e FeO<sub>2</sub>, che erano le basi più energiche dei due metalli, mentre che l'una era l'ossido di rame al maximum e l'altra l'ossido di ferro al minimum.

Da queste considerazioni egli mosse nella scelta delle formule degli ossidi e dei varii composti dei diversi metalli, e perciò nel calcolo dei pesi atomici di tali elementi. A tutte le basi più energiche, quand'anche fossero i soli ossidi conosciuti dei corrispondenti metalli, attribuì 2 atomi di ossigeno. Non per altra ragione che per questa diede agli ossidi di potassio, sodio, litio, bario, stronzio, calcio, magnesio, zinco, cadmio ed argento le formule

KO<sub>2</sub>, NaO<sub>2</sub>, LO<sub>2</sub>, BaO<sub>2</sub>, SrO<sub>2</sub>, CaO<sub>3</sub>, MgO<sub>3</sub>, ZnO<sub>3</sub>, CdO<sub>2</sub>, AgO<sub>2</sub>;

considerò l'ossido di nichel che la fa da base, come NiO<sub>2</sub>, non ostante che la composizione degli altri ossidi non paresse sulle prime appoggiare tale supposizione; diede ai due ossidi di mercurio le formule HgO, HgO<sub>2</sub> corrispondenti a quelle degli ossidi di rame; non esitò a dire essere il primo ossido di piombo (*litargirio*) PbO<sub>2</sub> e l'ultimo (quello che la fa da acido) PbO<sub>4</sub>, il primo ossido di cobalto CoO<sub>2</sub> ed il secondo CoO<sub>3</sub>, il primo ossido di manganese MnO<sub>2</sub> e gli altri ossidi MnO<sub>3</sub> MnO<sub>4</sub> (oltre dei salini). L'esistere negli ossidi del manganese, il quarto termine MnO<sub>4</sub> corrispondente al solfuro di ferro FeS<sub>4</sub>, confermava in qualche modo la serie scelta per gli ossidi di quest'ultimo metallo.

Per i due composti del cromo coll'ossigeno, ossido verde ed acido cromico, non credè potere altrimenti spiegare il fatto che *l'acido cromico contiene due volte tanto ossigeno dell' ossido e tre volte quello delle basi da cui è neutralizzato* (1) che ammettendo nell'ossido 3 atomi di ossigeno e nell'acido 6 per un atomo di metallo, cioè attribuendo al primo la formula  $CrO_3$  ed al secondo quella  $CrO_6$ . Da queste formule era già indicata l'analogia tra l'ossido verde di cromo e quello di ferro al maximum, e l'essere il

(1) Essai sur la théorie des proportions chimiques-Paris 1819, p. 132.

**8**90

primo una base debole, come il secondo, appoggiava questo ravvicinamento, confermato poi dalle osservazioni posteriori e dall'isomorfismo.

Per gli ossidi di stagno, antimonio, bismuto, platino, oro, non avendo alcuno di essi proprietà basiche energiche, mancava quel punto fermo di partenza che avea servito per le altre serie di ossidi; egli si giovò di tutti i criterii di cui potè disporre per tirarne una conclusione probabile. Così per lo stagno fece il ragionamento seguente:

« Nei suoi ossidi l'ossigeno è nel rapporto di 1 a 2, ma nei « suoi solfuri di cui il più alto ed il più basso sono proporzio-• nali agli ossidi, le quantità di solfo sono tra loro come 2, 3 e 4. • È dunque probabile che il numero di atomi di ossigeno negli « ossidi di stagno è 2 e 4 (1). Forse anche tale conclusione era nella sua mente appoggiata ad una lontana analogia che intravide tra i due ossidi al maximum di stagno e di piombo, al cui ultimo era stata assegnata la formula PbO<sub>4</sub>. Riguardo all'antimonio considerò che esso « faceva un'ossido e due acidi nei quali le quan-« tità di ossigeno sono nei rapporti di 3 4 e 5 » ed inoltre che · le esperienze sulla capacità di saturazione degli acidi di anti-« monio avean fatto conoscere che l'acido antimonioso contiene • quattro volte e l'antimonico cinque volte ossigeno della base che • neutralizzano. Questi fatti, egli soggiunse, ci portano a conchiu-« dere con molta probabilità che vi sono 3 atomi di ossigeno nel-« l'ossido, 4 nel primo acido e 5 nel secondo » (2).

All'ossido di bismuto diede sulle prime la formula  $BiO_2$  e perciò all'unico solfuro corrispondente quella  $BiS_2$ , supponendo che il sottossido porpora, la cui composizione non era stata ancora esaminata contenesse la metà della quantità di ossigeno dell'ossido (3). Del resto egli non si era accorto di alcuna analogia trai composti di altro elemento con quelli del bismuto e perciò le formule scelte per questi ultimi erano slegate ed indipendenti da tutte le altre.

Per formule degli ossidi di platino scelse PlO, PlO<sub>2</sub> e degli ossidi di oro AuO, AuO<sub>3</sub> come quelle che esprimevano nel modo più semplice la loro composizione relativa. Taccio qui delle congetture più o meno probabili fatte intorno agli ossidi di altri metalli allora

(3) Loc. cit. p. 143.

<sup>(1)</sup> Essai sur la théorie des proportions. Paris 1819, p. 143.

<sup>(2)</sup> Loc. cit, p. 133,

Cotesto sistema era riuscito a riunire in gruppi aventi formule simili i composti metallici analoghi, applicando la massima da me ricordata a pag. 222 cioè che gli ossidi che hanno comuni alcune proprietà generali contengono lo stesso numero di atomi di ossigeno.

Con tale ordinamento dei fatti che la scienza offriva, fu agevolata l'ulteriore discussione sulla costituzione atomica dei composti e sui pesi degli atomi elementari, poichè a tal fine si traeva profitto dagli argomenti che offrivano tutti i membri di un dato gruppo: e fu certamente questa la cosa caratteristica del metodo di Berzelius e quella per mezzo di cui esercitò la maggior benefica influenza sullo sviluppo della chimica.

Non' mancò però il Berzelius di avvedersi di buon'ora che l'edificio delle formule attribuite ai composti dei metalli e dei pesi atomici calcolati per tali ultimi elementi, le parti del guale collegavansi bene insieme, riposava tutto sopra una base assai meno ferma che quella su cui era stato fondato il sistema delle formule degli acidi e dei pesi atomici dei metalloidi.-Difatto se ai due ossidi di rame si fossero date le formule Cu<sub>2</sub>O CuO invece di CuO, CuO<sub>2</sub>, e ai due ossidi di ferro quelle FeO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> invece di FeO<sub>2</sub> e FeO<sub>3</sub>, allora si sarebbe tirata la regola che le basi più energiche contengono un atomo di metallo ed uno di ossigeno. La sola causa che avviò la sua mente a prescegliere le formule CuO CuO<sub>2</sub> e FeO<sub>2</sub> e FeO<sub>3</sub>, fu la congettura che fece sulle prime che in una serie di composti multipli la quantità dell'elemento elettropositivo fosse un sol atomo e mutasse soltanto il numero degli atomi dell'elemento elettronegativo. La fiducia in questa congettura venne però scemando dopo che gli assegnò agli acidi dell'azoto, del fosforo e dell'arsenico 2 atomi di radicale per 3 o 5 di ossigeno; perciò sin dal 1815 incominciò ad ammettere la possibilità dell'esistenza di ossidi metallici M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ma non abbandonò le sue prime formule sinchè non ebbe argomenti decisivi. Quelli per cui i seguaci di Dalton preferivano per le basi energiche le formule MO, cioè perchè esse erano spesso gli unici ossidi dei metalli e perchè la composizione dei loro sali neutri era più semplicemente espressa da un atomo di acido ed uno di base, non ebbero nella mente di lui alcuna presa; poichè egli avea dovuto ammettere negli unici ossidi dell'alluminio

e del glucinio 3 atomi di ossigeno e nei loro sali come in quelli dell'ossido ferrico 3 atomi di acido; qual meraviglia dunque che esistessero basi con 2 atomi di ossigeno e sali neutri con 2 di acido?

Furono gli argomenti tratti dai calorici specifici che prepararono il mutamento della opinione di Berzelius sul numero di atomi elementari contenuti nelle varie classi di ossidi metallici; i fatti scoverti nell'isomorfismo compirono tal'opera e per una concatenazione di ragionamenti lo condussero a quel sistema di formule che egli adotto definitivamente.

Sin dal 1808 Dalton avendo abbandonato l'opinione che gli atomi hanno volumi eguali nei corpi gassosi in eguali condizioni, avea invece supposto, che essi hanno eguale capacità calorifica cioè che « *i calorici specifici di pesi eguali di due fluidi elastici sono in-*« *versamente proporzionali ai pesi dei loro atomi o molecole* ». (New System of Chemical Philosophy by J. Dalton—Part. 1 Manchester 1808 p.72); e che ciò avvenisse tanto nei corpi semplici che nei composti, coerentemente all'idea che si era fatta dell'identità delle molecole e degli atomi e dell'equivalenza fisica degli atomi dei corpi semplici con quelli composti.

Con questa ipotesi calcolò e riunì in una tavola i calorici specifici di alcuni fluidi elastici, tanto corpi semplici che composti, di cui avea stabilito i pesi atomici ; confrontando' la sua tavola coi risultati sperimentali assai imperfetti che allora si possedevano conchiuse così: « Tutto compreso non vi è alcun fatto stabilito riguardo « i calorici specifici dei corpi, sia liquidi sia aeriformi, che per « quanto io conosca sia ripugnante alla tavola di sopra; ed è da « sperare che un principio analogo a quello già adottato possa pre-« sto essere esteso ai corpi solidi e liquidi in generale » (Loc. cit. p. 75). Sotto l'impulso di congetture simili il Petit e il Dulong intrapre-

sero le loro ricerche sui calorici specifici, i cui principali risultati pubblicarono in una memoria presentata all'Accademia francese delle scienze il 12 aprile 1819, e inserita negli Annales de Chimie et de Physique tomo decimo p. 395 col titolo *Ricerche sopra alcuni punti importanti della teoria del calore.* In questa memoria dimostrarono soltanto *pei corpi semplici allo stato solido* l'esistenza della legge intraveduta da Dalton colla seguente tavola inserita a pag. 403.

Calori specifici fatto — I quello dell'acqua			Pesi relativi degli atomi fatto == 1 quello dell'ossigeno					Prodotti dei pesi di ciascun atomo pei calorici specifici corrispondenti		
Bismuto	0,0288	•			13,30		•			0,3830
Piombo	0,0293	•		•	12,95	•		•		0,3794
Oro	0,0298	•	•	•	12,43					0,3704
Platino	0,0314		•	•	11,16	•		•	•	0,3740
Stagno	0,0514				7,35					0,3779
Argento	0,0557				6,75					0,3759
Zinco	0,0927	•			4,03		•			0,3736
<b>T</b> ellurio	0,0912				4,03					0,3675
Rame	0,0949	•		•	3,957					0,3755
Nichel	0,1035			•	3,69			•	•	0,3819
Ferro	0,1100			•	3,392		•		•	0,3731
Cobalto	0,1498				2,46	•			•	0,3685
Solfo	0,1880	•		•	2,011	•	•	•	•	0,3780

Più sotto a pag. 404 si espressero colle seguenti parale:

• Si può ora, mercè i dati contenuti nella tavola precedente, cal-• colare facilmente i rapporti che esistono tra le capacità per il • calore degli atomi di diversa natura. Osserviamo a questo fine • che per passare dai calorioi specifici dati dall'esperienza a quelli • delle particelle stesse (atomi) basta dividere i primi per il nu-• mero delle particelle contenute in pesi eguali delle sostanze che • si comparano. Or è chiaro che questo numero di particelle sono • per pesi eguali di materia in ragione inversa dei loro pesi os-• sia delle densità degli atomi. Si giungerà dunque al risultato • cercato moltiplicando ciascuna delle capacità dedotte dall'osser-• vazione per il peso dell'atomo corrispondente. Sono questi di-• versi prodotti che si sono riuniti nell'ultima colonna della • tavola.

La sola ispezione di tali numeri dà luogo ad un ravvicinamento troppo notevole per la sua semplicità per non riconoscervi immediatamente l'esistenza di una legge fisica suscettibile
di essere generalizzata ed estesa a tutte le sostanze elementari.
Difatto i prodotti di cui si tratta e che esprimono le capacità (calorifiche) degli atomi di differente natura si avvicinano talmente

## 394

ad essere eguali tra loro che è impossibile che le leggiere differenze osservate non provengano dagli errori inevitabili sia
nella misura dei calorici specifici sia nelle analisi chimiche (su
cui è fondata la determinazione dei pesi atomici); sopratutto se
si considera che in certi casi gli errori provenienti da queste
due sorgenti possono essere nello stesso senso e per conseguenza
trovarsi moltiplicati nel risultato. Il numero e la diversità delle
sostanze sulle quali abbiamo operato non permettendo di considerare come semplicemente fortuita la relazione sopra indicata,
ci autorizzano a conchiudere la seguente legge:

• Gli atomi di tutti i corpi semplici hanno • esattamente la stessa capacità per il calore. • Petit e Dulong credettero anche probabile che allo stato gassoso i corpi semplici seguissero la medesima legge: dissero difatti:

• La legge che abbiamo enunciata pare essere indipendente dalla • forma che affettano i corpi, purchè si considerino nelle stesse • circostanze. Almeno abbiamo qualche ragione di conchiudere ciò • dalle esperienze dei signori Laroche e Berard sul calore speci-• fico dei gas. I numeri da loro riferiti per il gas ossigeno e l'a-• zoto non differiscono da ciò che dovrebbero essere per accordarsi • rigorosamente colla nostra legge che d'una quantità inferiore agli • errori probabili di questo genere di esperienze.

• Il numero relativo al gas idrogeno si trova è vero un pò • troppo debole, ma esaminando con attenzione tutte le correzioni • che gli autori sono stali obbligati di far subire ai dati imme-• diati dell'osservazione, si riconosce ben tosto che la rapidità colla • quale il gas idrogeno si mette in equilibrio di temperatura coi • corpi circostanti, comparativamente agli altri fluidi elastici, ha • dovuto necessariamente portare nella determinazione relativa a • questo gas una inesattezza di cui non cercarono garentirsi ; e • valutando per quanto è possibile questa causa d'errore, si spiega • la differenza di cui si tratta, senza essere obbligati a fare al-• cuna supposizione forzata. • (Memoria citata pag. 406).

'Ciò pareva confermare la congettura di Dalton riguardo alla capacità calorifica degli atomi nei varii stati fisici, ma contraddiceva di fronte l'altra sua idea sul diverso numero di atomi contenuti in volumi eguali dei gas, ossigeno, azoto ed idrogeno, e la dava invece per vinta a Berzelius; poichè il Dulong ed il Petit dalle cifre di Laroche e Berard aveano ricavato l'eguaglianza della capacità calorifica di volumi eguali di questi gas. Questo fatto fu poi meglio confermato da Haykraft, da De-la Rive e Marcet, e sopratutto da Dulong colle ricerche sui calorici specifici dei fluidi elastici lette all'Accademia francese delle scienze il 18 maggio 1828.

Riguardo ai corpi composti il Petit e Dulong non confermarono certamente la supposizione troppo semplice del Dalton che i pesi degli atomi composti, quali erano dedotti dalle considerazioni chimiche, moltiplicati pei corrispondenti calorici specifici dieno tutto lo stesso prodotto ed uguale a quello dato dai corpi semplici; pare però che essi si sieno avveduti di qualche relazione simile forse a quelle dimostrate poi da Newmann, Avogadro, Regnault, Woestyn, Garnier, e specialmente da Kopp. Questo è almeno ciò che può ricavarsi dalle seguenti parole della loro memoria. (Loc. cit. p. 407):

• Quando dalla determinazione dei calorici specifici dei compo-• sti si cerca rimontare ai calorici specifici di ciascun atomo com-• nosto, per un metodo simile a quello impiegato nei corpi sem-• plici, si trova bentosto fermato dal numero di supposizioni equal-• mente verosimili tra le quali bisogna scegliere. Difatto se sinora « non vi ha alcuna regola certa per fissare i pesi specifici degli « atomi semplici, con maggior ragione possono dirsi arbitrarie le « supposizioni da cui si deducono i pesi degli atomi composti. Ma • in luogo di aggiungere le nostre proprie congetture a quelle già • fatte, amiamo meglio aspettare che il nuovo ordine di conside-• razioni da noi stabilito abbia potuto essere applicato ad un gran-• dissimo numero di corpi ed in circostanze abbastanza variate. « perchè l'opinione che noi adotteremo possa essere fondata sopra • ragioni perentorie. Noi ci contenteremo di dire che facendo astra-· zione da ogni supposizione particolare, le osservazioni che ab-• biamo fatte sinora tendono a stabilire questa legge importan-• tissima, cioè che esiste sempre un rapporto semplicissimo tra la « capacità degli atomi composti e quella degli atomi elementari. »

Ma questi cenni dei fisici francesi riguardanti i calorici specifici dei gas e dei corpi composti, non ostante che fossero già di grande importanza per contradire il concetto di Dalton sulla equivalenza fisica degli atomi e delle molecole negli elementi e nei composti, pure non bastavano per fondarvi serie considerazioni teoretiche; e perciò la sola cosa della loro memoria che attirò davvero l'attenzione, fu la legge dei calorici specifici dei corpi semplici allo stato solido, detta perciò legge di Dulong e Petit. Il Berzelius ne apprezzò subito l'alta importanza e nel primo rendiconto annuale letto all'Accademia di Stockholm nel 1821 disse: « Se si confermerà sarà « una delle più belle parti della teoria chimica. » I pesi atomici scelti dai due fisici francesi per dimostrare la loro legge non erano però quelli adottati da Berzelius: p. e. quelli del rame, del ferro, del nichel, del zinco, del piombo e dello stagno erano metà, cioè erano gli equivalenti di Wollaston, in modo che gli ossidi da Berzelius allora rappresentati colla formula  $MO_2$ , doveano invece avere la formula MO; il peso atomico dell'argento era un quarto, cioè l'ossido di argento dovea avere la formula  $Ag_2O$  come quello ramoso  $Cu_2O$ ; i pesi atomici dell'oro e del bismuto corrispondevano alle seguenti formule dei loro ossidi  $Au_2O$ ,  $Au_2O_3$ — $Bi_2O_3$ . (Taccio qui dei pesi atomici del tellurio e del cobalto adottati da Petit e Dulong; poichè più tardi fu dimostrato che i calorici specifici su cui erano fondati erano del tutto erronei, e del resto non esercitarono alcuna influenza sul mutamento del sistema di Berzelius).

Il Dulong ed il Petit aveano scelto tra le varie ipotesi che si possono fare sulle formule degli ossidi metallici quelle da cui deducevansi i pesi atomici che meglio convenivano alla legge cercata.—Del resto essi stessi poi dissero: « Se sui pesi degli atomi si • adottassero supposizioni diverse da quelle da noi ammesse, la • legge da noi stabilita muterebbe di enunciato; ma questa legge • comprenderebbe in tutti i casi l'espressione d'un rapporto sem-• plice trai pesi e i calorici specifici degli atomi elementari; e si • capisce che avendo dovuto scegliere tra ipotesi egualmente vero • simili, noi abbiamo dovuto deciderci in favore di quella che sta-• biliva la relazione più semplice tra gli elementi da noi compa-• rati. » (Loc. cit. p. 405).

Il Berzelius nel render conto della memoria di Petit e Dulong fece qua e là qualche osservazione sui pesi atomici da loro attribuiti all'uno o all'altro metallo, ma non mostrò in generale una grande resistenza a mutare le basi di questa parte del suo sistema che cgli più di ogni altro credeva poco solide, ed adottare pei metalli pesi atomici, che corrispondessero alla legge dei calorici specifici, purchè fossero confermati da altri dati chimici.

E questi dati furono poco dopo forniti dall'isomorfismo come si vedrà da ciò che siegue.

# (La continuazione nei fascicoli vegnenti).

54



Dal laboratorio Chimico del R. Museo di Firenze ci è stata trasmessa la seguente memoria perchè sia inserita nel nostro giornale, nonostante la pubblicazione del lavoro di Zincke da noi riferito a pag. 358. Noi a quel proposito avevamo già avvertito in una nota a pag. 359, che il Louguinine si era occupato di un simile studio nel laboratorio di Firenze.

# Azione del sodio sui monobromo-tolueni isomeri, solido e liquido per W. LOUGUININE.

Ho intrapreso questo lavoro allo scopo di studiare i due ditolili isomeri che possono nascere per l'azione del sodio sui due tolueni monobromurati sin oggi conosciuti, non chè gli acidi che per ossidazione ne devono risultare. In questa memoria mi limiterò a comunicare alcuni preliminari sulla formazione di questi ditolili, riserbandomi per più tardi uno studio dettagliato di questi corpi.

Ho cominciato col preparare, presso a poco, due chilogrammi di toluene monobromurato servendomi di toluene che distillava tra 110° 1/2 e 111° 1/2; ho operato ciascuna volta con un chilogrammo di questo toluene bene raffreddato con ghiaccio, ed in ciascun chilogrammo di toluene ho fatto sciogliere due grammi circa di jodio; la quantità di bromo poi, un poco più della quantità teorica, si è fatta cadere nel toluene goccia a goccia così lentamente, che la bromurazione completa richiedeva 72 ore circa. In queste condizioni ottenni un prodotto che per la maggior parte distillava tra 182º e 188º ed appena tracce di bromuro di benzile. La porzione che distillava tra 182º e 183º è stata sottoposta ad un grande numero di congelazioni in tubi di latta, simili a quelli descritti dal signor Körner nella sua memoria sulla determinazione del luogo chimico nelle sostanze aromatiche. La parte rimasta liquida dopo tutte queste congelazioni aveva un punto di ebollizione più basso che prima della eliminazione della parte solida, ĉioè distillava tra 180º,5 e 181º.

Per preparare il ditolile col bromotoluene solido, mi serviva dell'etere anidro come solvente, e per una prima operazione ho preso 300 grammi della sostanza disseccata sul cloruro di calcio e disciolta in un poco di etere. Il sodio che doveva servire alla reazione fu tagliato in piccoli pezzi e messo un giorno prima in 900 grammi di etere anidro; la quantità di sodio adoperata era una volta e mezzo la quantità teorica; ed al momento della reazione non si svolgeva traccia d'idrogeno. Quantunque la reazione fu fatta in un pallone bene raffreddato con ghiaccio, pure si produsse con tale vivacità che una parte dell'etere distillava.

Nelle ulteriori operazioni mi sono servito costantemente, invece di etere, degli olii leggieri del petrolio che distillano tra 60 e 100°. Adoperando di questo solvente un peso tre volte più grande di quello del bromotoluene solido, si ottiene una reazione molto niù lenta. La soluzione del bromotoluene, fatta nel petrolio disseccato sul cloruro di calcio, è stata aggiunta in due o tre volte; un'ora dopo l'ultima aggiunta, i pezzi di sodio cominciavano ad annerire (primo segno della reazione); quattro ore più tardi si era formata una quantità notevole di bromuro di sodio, ed il liquido aveva preso una tinta gialla. L'indomani sentivasi ancora un debole svolgimento di calore al fondo del pallone, e bisognano generalmente tre giorni finchè la reazione sia finita; del resto la quantità di calore svoltosi è assai piccola. La reazione essendo finita, ho separato il liquido dal bromuro di sodio per decantazione e filtrazione, poi ho lavato più volte la massa pastosa col petrolio che mi serviva di solvente, ed infine ho sottoposto tutti i liguidi ad una distillazione frazionata, la quale mi ha dato delle quantità molto grandi di toluene rigenerato, e di bromotoluene non attaccato, che fu sottoposto ad una nuova operazione; così ebbi un liquido che distillava al disopra di 200°, che fu distillato una prima volta senza termometro. Si separa in questa distillazione un olio giallo chiaro, e dei prodotti di condensazione che restano in quantità molto notevole al fondo della storta, sotto forma di una massa nera che si solidifica pel raffreddamento; in quanto all'olio giallo chiaro, alcuni minuti dopo la sua distillazione si rapprende quasi tutto in una massa di aghi. La parte liquida separata da questi ultimi per filtrazione, deposita ancora dei cristalli per più giorni; e per elimiminare le ultime parti di materia solida ho dovuto ricorrere al raffreddamento per mezzo del ghiaccio e sale: dopo tutte queste eliminazioni, il liquido distillava nella maggior parte tra 277° e 282°. (senza correzione). Una analisi ha dato i risultati seguenti:

Sostanza impiegata	0,274	grammi
H <sub>2</sub> O ottenuta	0,193	· •
CÕ <sub>2</sub>	0,925	2
Cioè $C = 92,08$ p. %; $H = 7,88$	p. %.	
La formola C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> richiede:		
C = 92,30  p.  %;  H = 7,70	p. %.	



Il ditolile proveniente dal bromotoluene solido ha un punto di ebollizione superiore a quello che ha trovato Fittig pel ditolile da lui preparato partendo dal miscuglio dei due bromotolueni, solido e liquido; quanto ai cristalli, di cui la quantità è molto più grande che quella del ditolile, il loro punto di fusione si trovava tra 117 e 119° e non si solidificavano che a 95°. La forma cristallina di questa sostanza ed il punto di fusione hanno fatto ammettere ch'essa era dello stilbene, molto più che Fittig aveva osservato la formazione di questo corpo nello studio ch'egli ha fatto dal ditolile. La formazione di questa grande quantità di stilbene spiegherebbe la quantità notevole di toluene rigenerato che io ho sempre trovato in questa reazione.

Ho cominciato ad operare col bromotoluene liquido in modo assolutamente identico a quello del bromotoluene solido; cioè a dire impiegando la stessa quantità del medesimo solvente. Ma contrariamente a ciò che ha luogo col bromotoluene solido, non si produce col liquido alcuna traccia di reazione a freddo, e dopo 24 ore il sodio resta splendente, ed il liquido limpido come al principio della operazione; per produrre la reazione separai per distillazione una parte del solvente in modo a lasciarne un volume uguale al bromotoluene impiegato. In queste condizioni si produce un principio della reazione appena sensibile che si avverte per lo annerimento degli angoli e dei spigoli dei pezzettini di sodio: vedendo che dopo tre o quattro giorni la reazione non progrediva, riscaldai il pallone a bagno maria ad una temperatura che non oltrepassava i 60°; lo mantenni a questa temperatura per 5 o 6 giorni. In queste condizioni la reazione si produsse sempre accompagnata da un leggiero svolgimento di gas, svolgimento che aumentava colla temperatura. La temperatura di 50° è quella che ho trovata la più vantaggiosa per fare andare la reazione con meno sviluppo di gas possibile; la reazione essendo finita, operai come per il prodotto ottenuto dal bromotoluene solido, ed ebbi un olio che distillava al disopra di 200°, non che prodotti di condensazione solidi, ma in guantità assai minore che col bromotoluene solido. Frazionando guesto olio ottenni una piccola quantità di cristalli, i quali avevano il medesimo punto di fusione e lo stesso aspetto di quelli ottenuti col bromotoluene solido; la quantità di guesti cristalli era 10 volte meno di quelli che si ottennero col bromotoluene solido.

L'olio sbarazzato dai cristalli, dopo essere stato frazionato, distillava in maggior parte tra 272 e 277º (non corretto); ed era secondo tutte le probabilità l'isomero del ditolile proveniente dal bromotoluene solido, il quale aveva un punto di ebollizione presso a poco 5° più elevato.

Ho voluto basarmi sulla proprietà che ha il bromotoluene liquido di non essere attaccato a freddo dal sodio, guando è sciolto in tre volte il suo volume di petrolio, mentre che nelle medesime condizioni il bromotoluene solido è attaccato molto vivamente, per farne un metodo di purificazione e di eliminazione delle ultime parti solide dal bromotoluene liquido. Ho preso a questo scopo una porzione del bromotoluene primitivo che distillava tra 182º e 183º, ed ho separato per tre congelazioni successive la maggior parte del bromotoluene solido, senza portare questa eliminazione così in là come aveva fatto per ottenere il bromotoluene liquido che mi servì in principio: il prodotto disciolto prima in tre volte il suo volume di petrolio fu sottoposto all'azione di una piccola guantità di sodio (un quarto circa della quantità teorica); dopo dodici ore di contatto a freddo, il sodio si trovava totalmente attaccato ed il liquido ingiallito, decantato e frazionato per eliminare i prodotti della reazione, il liquido limpido fu rimesso in contatto col sodio per altri dodici ore nelle medesime condizioni; il sodio si trovò attaccato, ma molto meno che prima. Ripetendo l'operazione quattro volte arrivai a non più avere traccia di reazione, anche dopo 48 ore di contatto a freddo. Dopo avere eliminato il solvente e le piccole quantità di toluene che si erano formate nelle reazioni consecutive, ottenni un bromotolune liquido, che aveva il medesimo punto di ebollizione di quello sul quale aveva operato in sul principio por ottenere il secondo ditolile, cioè bolliva tra 180°,5 e 181° (1).

## Polemica tra KOLBE, HEINTZ e CLAUS sulla costituzione dell'acido diglicolico, e gli acidi di e triglicolamidico e sulle teorie generali della costituzione dei composti di carbonio. (Vedi Gazzetta Chimica p. 113, 260, 261).

A proposito dei lavori di Heintz sugli acidi sopra indicati è sorta una lunga discussione tra lui, Claus e Kolbe non tanto su questi corpi in particolare, quanto sul modo generale di considerare i com-



<sup>(1)</sup> Nel fascicolo 7 dei rapporti della Società di Berlino, uscito il di 8 di maggio, si trova una comunicazione di Zincke sul ditolile proveniente dal bromotoluene solido. Credo conveniente l'osservazione, che la parte delle ricerche del signor Louguinine, pubblicate nella presente memoria, era intieramente finita, quando la comunicazione di Zincke fu presentata alla società di Berlino. U. Schiff.

posti di carbonio.—Delle varie memorie, note e risposte riguardanti questi argomenti contenute nel *Journal für praktische Chemie* di Lipsia noi abbiamo dato i soli titoli. Or che la discussione è matura, senza altro risultato che quello di mettere in evidenza l'inconciliabile divergenza tra Kolbe e tutti i chimici dell'epoca nostra, noi abbiam voluto informarne i nostri lettori e cogliere questa opportunità per manifestare alcune nostre idee.

Incominceremo dall'inserire la traduzione della memoria di Kolbe, unico modo di esporre fedelmente le sue vedute tanto diverse dalle nostre, e faremo poi seguire alcune nostre osservazioni che serviranno a chiarire in che sta il fondo della discussione e polemica che riassumeremo in fine brevemente.

KOLBE—Sulle formule di struttura e sulla dottrina del collegamento degli atomi (1). (Traduzione di G. Pisati).

Alla fine della precedente memoria Claus ha espresso l'opinione che le mie idee sulla costituzione dei composti chimici non siano essenzialmente diverse dalle vedute di quei chimici che basandosi sulla teoria dell'atomicità sviluppano formule di struttura che giungono fino al collegamento del singoli atomi.

lo sono dell'opinione contraria, e innanzi tutto rettificando devo far osservare che anch'io mi sto colla teoria dell'atomicità e credo anzi di dover sostenere che dopo Frankland, cui propriamente dobbiamo l'ipotesi dell'atomicità, quantunque egli non abbia usato direttamente di questa espressione, sono stato io che su questa base, eccetto la prima ipotesi dei radicali accoppiati, primamente ho sviluppato le idee sulla costituzione chimica degli acidi grassi, alcooli, aldeidi, ecc.; le quali idee più tardi furono dai chimici tacitamente adottate, e secondo il mio modo di vedere, possa la frase non venir presa a male, furono ulteriormente corrotte mediante le formule di struttura.

Secondo il mio concetto la costituzione d'un composto chimico assomiglia quella di uno stato costituzionale ben organizzato con un capo e parecchi membri sott'ordinati, più o meno vicini a lui, i quali sono organizzati così che al posto d'un singolo individuo può funzionare un gruppo di diversi individui di egual grado. Come esempio possono servire gli omologhi dell'alcool metilico.

Dei due atomi di carbonio dell'alcool etilico l'uno in grado sta sovra l'altro e funziona, continuando il paragone, come capo del composto. Esso è il medesimo atomo di carbonio cui nell'alcool metilico sono soggetti i quattro membri H, H, H, ed OII. Non può esservi dubbio che nell'alcool etilico il secondo atomo di carbonio, rispetto all'intero composto, ha un'importanza totalmente diversa e più sott'ordinata di quella del primo, perocchè nell'alcool etilico il secondo atomo di carbonio con tre d'idrogeno ha sostituito un atomo d'idrogeno dell'alcool metilico senza che venisse alterato il carattere chimico di quest'ultimo: dunque il secondo atomo di carbonio non è necessario alla esistenza d'un composto avente le proprietà dell'alcool; all'incontro il primo atomo di carbonio è il dominante ed è indispensabile. Similmente nell'alcool propilico il terzo atomo di carbonio, che come metile con tre d'idrogeno s'introduce

(1) Journal für praktische Chemie, vol. 3°, p. 127, 1871.

Ad esprimere con simboli questi inscatolamenti (Einschachtelungen) di metile al posto d'idrogeno, e parimenti il diverso grado dei singoli membri nell'alcoul etilico, nel propilico e butilico, scelgo a mo'd'esempio le seguenti formule, nelle quali l'ordine delle singole grandezze è indicato mediante rettangoli e diverse grandezze di lettere.

$$H_{3} \} C OH - Alcool metilico.$$

$$H_{3}C H_{2} C OH - Alcool etilico.$$

$$H_{3}C H_{2} C OH - Alcool propilico.$$

$$H_{3}C H_{2} C OH - Alcool propilico.$$

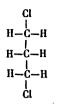
$$\underbrace{ \begin{bmatrix} H_{3C} \\ H_{2} \end{bmatrix} C \\ H_{2} \\ H_{2} \\ H_{3} \\ \end{bmatrix} C OH - Alcool butilico.$$

Г

Se si considera il metile dell'alcool etilico come vero sostituto di un atomo d'idrogeno, lo penso si debba ulteriormente dedurre che il carbonio di questo metile è attaccato direttamente all'altro atomo di carbonio dell'alcool etilico, ma che il gruppo metile, come un singolo tutto, si debba riguardare in simil modo legato coll'atomo capo di carbonio dell'alcool come lo era il solo atomo d'idrogeno di cui tiene il posto.

Quei chimici che scrivono le formule di struttura fino ad esprimere il collegamento dei singoli atomi non istabiliscono nessuna differenza di grado tra le parti omonime dl un composto, epperò sfuggir debbono ai medesimi alcuni semplici rapporti di composizione. A schiarimento di ciò valga un esempio. Non sarà difficiie preparare un cloruro di propfle in cui il più subordinato gruppo metile abbia un atomo d'idrogeno ancora sostituito da uno di cloro, cioè della composizione empirica  $C_{3H_6}Cl_2$ , e di cui la composizione razionale esprimerei mediante la formula

Non sono avvezzo usare le formule di struttura, credo però di non errare se penso che i chimici strutturisti lo rappresenterebbero col seguente schema:



In questo schema non si distingue affatto degli atomi di carbonio il superiore dall'inferiore e perciò si potrebbe credere che ambedue gli atomi di cloro in combinazione diretta con questi due di carbonio avessero eguale importanza, uguali funzioni, e che per conseguenza l'un cloro, così facilmente come l'altro, potesse lasciarsi sostituire dall'ossidrile.

Se quel cloruro di propile clorurato non è stato ancora preparato, si può nondimeno sostenere con sicurezza che esso scaldato con potassa acquosa, (analogamente al cloruro d'acido propionico clorurato) permuterà coll'ossidrile un solo atomo di cloro rimanendo l'altro al suo pòsto e per conseguenza risulterà un alcool propilico clorurato.

Adunque in questo come in altri casi la formula di struttura non basta a render chiaro al lettore il modo di costituzione e la natura del composto, come in generale la formula di struttura, che nulla afferma riguardo al capo dominante nel composto chimico, somiglia ad una proposizione senza soggetto.

Anche a rischio di urtare o dispiacere, voglio ora apertamente esprimere il mio giudizio sulla nuova dottrina del collegamento degli atomi e come essa si rifletta nelle formule di struttura.

La storia della chimica teoretica durante gli ultimi trent'anni ha insegnato che ogni volta si è abbandonato la teoria della reale esistenza dei radicali composti si è sempre riusciti a fuorviare: così Gerhardt com'egli schernì gli sforzi di chi voleva darsi conto della costituzione chimica dei composti in generale e predicò il più crasso empirismo, dopo breve tempo conosciuto il proprio errore ma non volendo confessarlo nè ritornare alla teoria dei radicali, offrì ai chimici nella teoria dei tipi uno schema infruttuoso pel nudo aggruppamento dei composti: così recentemente i chimici niegando la reale esistenza dei radicali composti nelle combinazioni organiche e le loro diverse funzioni nelle medesime, si accontentano di spiegare il collegamento degli atomi elementari secondo la loro valenza e di scriverne le formulo di struttura simmetricamente disposte.

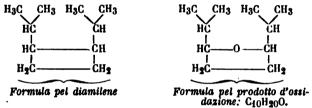
Se dico errore questo, nuovo modo di spiegare la costituzione o la struttura dei composti chimici, veggo bene mi si opporrà che il più gran numero de' chimici segue questa via, epperciò non devesi ammettere che tutti siano su falsa strada.

Tuttavia quest'argomentazione non regge. Ni ricordo che da non lungo tempo, non sono ancora decorsi 40 anni, il più gran numero di chimici rendeva omaggio alla teoria dei tipi ed allora combattendola quasi io solo sosteneva l'idea ora generalmente condivisa che la chimica deve raggiungere più alta meta scientifica di quella resa possibile dalla teoria dei tipi col suo formulario di classificazioni.

Al presente mi trovo di nuovo nella stessa posizione d'allora. Quasi solo io combatto ia teoria del collegamento degli atomi qual'è espressa nelle formule di struttura, ed ho la ferma convinzione che come oggi nessuno quasi non parla più di tipi e di teoria de' tipi, così fra pochi anni si avrà imparato anche a ritenere che per la ricerca della costituzione chimica dei composti organici si dovrà fare ben più che graziose formule di struttura. Stimo sempre pericoloso e sospetto indizio per una teoria se essa risolve difficili problemi così facilmente che ogni giovane ed inesperto chimico vi possa discorrere e sentenziare. Fu appunto questo che al suo tempo tra i giovani chimici procurò entusiastici amici alla teoria dei tipi, polchè solo abbisognavano poche cognizioni di cose di fatto per formulare e classificare i composti; ed è questo ancor oggi ciò che procura così fache accesso alla teoria parziale del collegamento degli atomi.

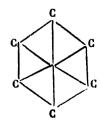
In quanto facil modo poi questa teoria interpreti mediante formule di struttura la costituzione chimica di combinazioni complicate, pur di quelle che ancora sono poco studiate, io lo provo prendendo fra cento altri esempi una memoria pubblicata negli Annalen der Chemie lo scorso febbrajo di cui accidentalmente mi sta innanzi la p. 208. Un giovane chimico, dal quale a mia cognizione non furono pubblicate altre ricerche chimiche, incomincia la sua carriera scientifica con degli: • Studj suila costituzione del diamilene. • Per questo corpo e per un prodotto d'ossidazione da iui preparato della composizione  $C_{10}H_{20}O$ , malgrado che sulla natura chimica di esso si conosca tanto quanto nulla, egli propone eleganti formule di struttura che debbono meravigliare il lettore pel profondo sguardo che la teoria del collegamento rende possibile di volgere nell'organismo chimico di quei composti, se però il lettore non pensa tosto il tutto non essere che una splendida bolla di sapone.

Fo qui seguire una di quelle formule di struttura veramente incredibili che in quella memoria sono stabilite e discusse pel diamilene ed il suo prodotto di ossidazione:



Sono ben lungi dal voler fare un rimprovero all'autore di quel lavoro; come dissi, fu a caso ch'io presi direttamente in considerazione quella memoria per dare un esempio come debba essere seducente per giovani chimici la teoria del collegamento degli atomi, poichè essa abilita anche gli inesperti a discutere difficili problemi ed a filosofarvi sopra. Il chimico maturo sa ed ha cento volte provato egli stesso che la natura non lascia così facilmente penetrare i suoi segreti.

È grave difetto della teoria del collegamento degli atomi l'aver bisogno di parecchie ipotesi arbitrarie massimamente se i suoi fondatori e seguaci vogliono ancora sostenere che ogni elemento possiede sempre una sola determinata capacità di saturazione. Fra tali ipotesi arbitrarie comprendo quella che nel benzol animette i sei atomi di carbonio alternativamente collegati con una e con due affinità. Molto più plausibile e meno inverosimile per me, se pur potessi lasciar correre una di queste ammissioni, sarebbe l'ipotesi fatta da Claus che i sei atomi di carbonio del benzol siano collegati come nel seguente schema.





52

Per me non è maggiormente plausibile ed è in alto grado inverosimile l'ipotesi che i due atomi di ossigeno dei chinoni siano collegati fra loro per una valenza, e perciò valgano insieme come un semplice atomo di ossigeno.

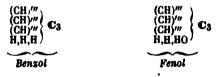
Si può chiedere come avviene che coi processi d'ossidazione con cui si formano I chinoni entrino due atomi d'ossigeno formanti un gruppo bivalente e non un solo atomo come nell'ossidazione degli altri corpi e perchè non incontriamo più di frequente un tale modo di ossidazione ?

Se i due atomi d'ossigeno avessero il medesimo valore e producessero il medesimo effetto come uno solo dei due, non dovrebbesi aspettare che l'uno, il sovracccedente, si potesse faciimente separare e dar così un composto parimenti saturo con un atomo d'ossigeno di meno?

Queste e simili domande sono a mio parere abbastanza importanti per doversi maturatamente considerare da tutti i lati prima di giungere all'ipotesi molto arrischiata che i due atomi d'ossigeno l'un all'altro legato adempiano l'ufficio d'un atomo solo.

Ni si obbietta non essere possibile spiegare in modo più semplice la costituzione del chinone. Può darsi invero che la teoria del collegamento e dell'incatenamento non sappia offrire nessuna migliore interpetrazione, io stesso non darei nessun giudizio su ciò, ma penso che la costituzione del chinone si possa interpetrare assai bene da un altro punto di vista senza aver ricorso all'arrischiata ipotesi della divalenza dei due atomi di ossigeno.

In un opuscolo pubblicato da circa due anni sulla costituzione chimica dei carburi d'idrogeno, ho emessa l'ipotesi che il benzol abbia una costituzione simile alle triamine cioè sia un tricarbol, cioè un composto di tre atomi di carbonio con tre del gruppo trivalente (CH)" e tre atomi d'idrogeno, e che il fenol al posto di uno di questi tre atomi d'idrogeno contenga un ossidrile, com'è indicato dalle seguenti formole:



Il passaggio del fenol in chinone, non ancora effettuato direttamente, od almeno la relazione dei due composti si può comprendere facilmente rosì, che due atomi d'idrogeno di dus dei radicali trivalenti (CH) vengano sostituiti da un atomo d'ossigeno in modo simile a quello con cui un atomo d'ossigeno in due molecole d'acido acetico sostituisce due atomi d'idrogeno per formare l'acido diglicolico.

Colla formazione del cloranil, che procede press'a poco similmente, gli altri quattro atomi d'idrogeno del fenol vengono sostituiti dal cloro. Le formule seguenti possono indicarlo.



Lascio indeciso se la sovraespressa idea della costituzione dei composti considerati, idea illustrata dalle formule precedenti, sia la giusta; con essa volli mostrare solamente che la composizione dei chinoni si può benissimo interpretare senza dover ricorrere all'arrischiata ipotesi che in esso i due atomi d'ossigeno siano collegati con una valenza e così abbiano il valore di uno solo.

Colle sovradette spiegazioni ho mirato a persuadere i chimici che io, nelle ricerche sulla costituzione chimica dei composti organici, prendo le mosse da principil diversi di quelli usati dai chimici i quali fabbricano formule di struttura colla dettrina del collegamento, e che tra i due concetti e principii esiste una differenza molto essenziale-

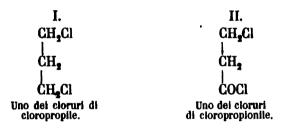
### Osservazioni sulla memoria precedente e riassunto della polemica tra KOLBE, MEINTZ e CLAUS.

#### S. CANNIZZABO

È un fenomeno psicologico abbastanza bizzarro, che rammenta pur troppo quello offerto da Berzelius quando per opporsi alla legge delle sostituzioni contorse e sfigurò i fatti, il modo scelto dall'illustre chimico di Lipsia per combattere la teoria del collegamento degli atomi di carbonio.

Mentre la chimica organica ribocca di sostanze e di trasformazioni bene studiate, il Kolbe per ferire la teoria dominante sul collegamento degli atomi, non trova altra arma che il fatto da lui profetizzato, e non ancora confermato dall'esperienza, che il cloruro di propile clorurato  $C_3H_6Cl_2$  dovrà comportarsi di un modo simile al cloruro di cloropropionile  $C_3H_4OCl_2$ , cioè dovrà contenere i due atomi di cloro diversamente sostituibili.

L'analogia su cui si fonda tale profezia è del tutto falsa, come si osserverà guardando le due formule seguenti:



Gli strutturisti spiegano perchè nel secondo corpo l'uno dei due atomi di cloro, quello legato a CO, è prontamente sostituibile da OH per l'azione di OH<sub>2</sub>, e l'altro, quello legato a CH<sub>2</sub>, no, senza ammettere una gerarchia trai pari atomi di carbonio. Spiegano questo fatto come si spiegano tutte le cose nella filosofia naturale, cioè con un fatto generale fondato sopra numerose osservazioni, quello del diverso comportamento del cloro, secondo che è legato a carbonio ossidato o a carbonio idrogenato. Potrei anche dimostrare che gli strutturisti non sarebbero meravigliati se nel cloruro di cloropropile  $CH_2CI--CH_2--CH_3CI$  i due atomi di cloro non fossero sostituiti o eliminati nello stesso tempo, ma non voglio battermi colle ombre, e preferisco discutere le vedute di Kolbe per mezzo di fatti già accertati, e tra questi prescelgo quelli più semplici e più ovvii riguardanti la sintesi dei composti bicarbonici. CAz

### COOH

Il cianogeno | diviene acido ossalico | ; come può ammet-CAz COOH

tersi che nel primo e nel secondo i due atomi di carbonio non sieno pari l'uno all'altro? Dall'acido ossalico si va all'acido glico-

CH<sub>3</sub>OH lico | , da questo all'acido acetico | e da questo all'alcool CO OH COOH

CH<sub>3</sub> etilico | . Se dunque si ammette che in quest'ultimo i due CH\_OH

atomi di carbonio non sieno di egual grado, cioè l'uno sia predominante e l'altro subordinato, come è rappresentato a pag. 403, dovrà ammettersi che lo stesso siegua nell'acido ossalico e nel cianogeno.

Il joduro di metile  $CH_3J$  col sodio dà il così detto metile libero o dimetile. È vero che il Kolbe diede altra volta a questo corpo la formula  $CH_3$ , ma non dubito che oggi abbia francamente accettato la formula doppia  $C_2H_6$  e non neghi che sia identico all'idruro di etile, potendosi convertire in cloruro ed idrato (alcool vinico).

Non credo inoltre che egli voglia inventare una disuguaglianza tra l'una e l'altra molecola di joduro di metile che agiscono nella

seguente reazione: 
$$\frac{CH_3J}{CH_3J}$$
 + Na<sub>2</sub> = 2 NaJ +  $\frac{CH_3}{|J|}_{CH_3}$  (dimetile—metile

## libero—idruro d'etile).

Come dunque può dubitarsi che nell'idruro di etile (dimetile) i due residui  $CH_3$  e perciò i due atomi di carbonio sieno pari? Vuol forse credersi che l'uno  $CH_3$  più furbo e più destro, nell'atto di attaccarsi all'altro, l'abbia soggiogato, e fatto come un monello che lottandosi con un'altro di egual forza pur lo fa cader sotto, perchè è il primo ad abbracciarlo e a dare la sua spinta? Nelle molecole però non vi ha sotto e sopra, dritta e sinistra, ma soltanto posizioni relative. Ma forse il Kolbe vorrà concederci che nel dime-

tile  $\int_{1}^{1}$  (*idruro d'etile*) i due atomi di carbonio sieno similmente CII<sub>3</sub>

posti l'uno in rapporto all'altro, e dire che la predominanza dell'uno sull'altro, che egli ammette nella serie etilica, nasca soltanto quando in uno dei due  $CH_3$  l'idrogeno è sostituito per es. da Cl facendosi il cloruro di etile  $C_2H_3Cl = C \begin{array}{c} CH_3 \\ H, Cl; allora quel fortu-H \end{array}$ 

nato trai due atomi di carbonio a cui capitò il cloro, allarga la sua bocca ed inghiotte il fratello  $CH_s$ , ossia lo chiude dentro quella forma, quell'involucro o quella scatola dentro cui capiva un H o un J. Mi si perdoni l'uso di metafore ardite e forse un pochino stravaganti al quale sono stato ora spinto dall'esempio di Kolbe, che non seppe far senza di tal specie di figure rettoriche per esporre le sue idee: non è da meravigliarsi se io non ho saputo fare altrimenti.

Dunque mentre l'idruro d'etile  $C_{g}H_{6} = \begin{vmatrix} CH_{3} \\ | sarebbe fatto da due sca CH_{3} \end{vmatrix}$ 

tole eguali ed insieme attaccate in quel luogo dell'una e dell'altra nel quale manca un egual pezzo, il cloruro  $C_2H_5Cl$  sarebbe dive-

nuto  $\begin{array}{c} CH_{s} \\ H \\ H \end{array}$ , Cl ed un CH<sub>s</sub> si sarebbe fatto umile umile, piccino pic-H

cino per capire dentro la scatola C H, dell'altro metile. Sia pure così:

ma cosa avverrà quando anche al carbonio del subordinato, del servo, del rinchiuso  $CH_s$  toccherà la sorte di mutare un H con Cl; non vi pare che esso postosi ora al pari dell'antico suo compagno fattosi padrone, voglia restituirsi in libertà, anzi tentare di rovesciare la predominazione, e che il risultato di tale lotta debba es-

sere un reciproco equilibrarsi dei due residui | ? Similmente CH<sub>2</sub>Cl

dovrà avvenire quando il cloruro di etile  $C_gH_sCl$  tornerà a diventare idruro (*dimetile*); avendo uno C perduto Cl che gli dava la forza di vincere l'altro, si ristabilirà la parità trai due C dei due residui CH<sub>a</sub>. Supponendo dunque le seguenti successive trasforma-

in [, avverrà alternativamente il caso dell'eguaglianza trai due  $CH_3$ 

atomi di carbonio e quello del dominio dell'uno sull'altro; uno

di essi or entrerà or uscirà dalla forma, dal tipo dell'altro. Fate quante metafore volete, invocate pure l'esempio o dalla più complicata e mobile costituzione politica, o dalle accanite lotte dei monelli di piazza, o dalla celeste gerarchia della teologia cristiana, o da quella delle antiche mitologie, non riuscirete dare a tale alternato mutamento di posizione relativa dei 2 C la menoma ombra di probabilità. — Chiunque riflette un poco sui fatti sopra cennati coll'animo scevro da ipotesi preconcette, viene da sè alla conclusione: che nella serie etilica, che può farsi tatta derivare dal di-

CH<sub>3</sub> metile | , non vi è trai due atomi di carbonio il dominante o il CH<sub>3</sub>

subordinato, ma soltanto la differenza che introduce nel comportamento di ciascuno dei due residui accoppiati e nella loro reciproca azione la natura degli elementi che sostituiscono H. Lo stato attuale della scienza non ci fa neppure sperare la vicina spiegazione del fatto di tal differenza, cioè la scoverta di un'altro fatto generale che lo comprenda; in difetto di tal vera spiegazione non puossi neppure provvisoriamente accettare la curiosa ipotesi del Kolbe, che tal differenza consista nel coordinarsi e disporsi subordinatamente le varie parti della molecola intorno or all'uno or all'altro atomo di carbonio, poichè come mostrerò più sotto, ciò è l'effetto di una illusione, di una veduta parziale ed incompleta della costituzione dei corpi, cioè della considerazione arbitrariamente esclusiva di una sola parte delle loro trasformazioni.

Applicando un ragionamento simile a quello fatto per il dimetile

## CH<sub>8</sub>

alla genesi dell'idruro di propile CH<sub>2</sub>, giungiamo anche ad esclu-

# ĊH,

dere il dominio di un'atomo di carbonio sugli altri due. Stando all'ipotesi di Kolbe dovrebbero esservi due isomeri di questo idrocarburo, secondo che si supponga dominante il primo, o il secondo atomo di carbonio; l'uno sarebbe l'idruro di metile monoeti-

 $\begin{array}{c} (CH_{3}CH_{3}) \\ \text{lato} = \begin{array}{c} (CH_{3}CH_{3}) \\ H \\ H \end{array}; e \text{ l'altro l'idruro di metil bimetilato} = \begin{array}{c} CH_{3} \\ CH_{3} \\ H \\ H \end{array}$ 

Or bene l'esperienza dà una risposta negativa all'ipotesi di Kolbe;

non si è potuto sinora dimostrare un sol caso di isomeria che debba attribuirsi alla causa indicata da lui. L'idrocarburo  $CH_3$ ,  $CH_2$ ,  $CH_3$ può nello stesso tempo, e con egual dritto, dirsi tanto idruro di metil monetilato, quanto idruro di metil bimetilato.

Queste due denominazioni indicano due diverse prospettive prese da due diversi punti di vista del medesimo oggetto; se guardate la molecola dal lato del C di mezzo cioè del gruppo  $CH_2$ , vi parrà simile a  $CH_4$  con 2 ( $CH_3$ ) al posto di 2 H; se la guardate però dal lato di uno degli atomi di carbonio estremi, cioè di uno dei gruppi  $CH_3$  vi parrà che sia simile a  $CH_4$  con ( $CH_2CH_3$ ) al posto di un sol H.

Sarebbe superfluo avvertire qui che io parlo di guardare cogli occhi della mente, i quali vedono le relazioni degli atomi attraverso le proprietà e le trasformazioni che si vanno scoprendo nei corpi.

Non posso lasciare passare senza contradizione l'asserzione di Kolbe, che la teoria dei tipi è scomparsa dalla scienza come un errore che siasi eliminato, e che di tale avviso sono anche coloro che l'hanno impiegato e difeso; poichè, temo, ciò potrebbe indurre in errore i giovani chimici che hanno incominciato a coltivare la scienza nell'attuale fase del suo sviluppo.

No, non è vero che la teoria dei tipi fu un deviamento della scienza dal retto sentiero, e che questa accortasi dell'errore ha dovuto tornare indietro e rifar cammino. La teoria dei tipi preparò quella più generale e comprensiva, attualmente vigente, *del collegamento degli atomi*, nella quale fu incorporata ed assorbita, nella quale, dirò meglio, si trasformò per naturale metamorfosi progressiva, cioè per quella medesima legge per cui quest'ultima coll'estendersi e il piegarsi alle nuove relazioni che si verranno scoprendo, si muterà, forse insensibilmente, in uno ancor più generale e più elevata teoria chimica.

Dal fatto della sostituzione nei composti organici dell'idrogeno coi corpi alogeni e col radicale dell'acido nitrico, nacque la teoria dei tipi di Dumas. Osservando che i prodotti di tali sostituzioni più o meno somigliavano per il comportamento chimico alla sostanza primitiva, si disse che ne conservavano il tipo, cioè si suppose che i corpi alogeni ed il residuo dell'acido nitrico prendessero posizioni simili a quelle dell'idrogeno eliminato, in modo da conservare la forma generale della molecola. Bentosto si osservo che la sostituzione dell'idrogeno e dei corpi alogeni che ne facean le veci, potea anche farsi con altri elementi, come l'ossigeno (1) il solfo o con altri residui come quello dell'ammoniaca AzH<sub>2</sub> (detto amide) e che spesso per effetto di coteste sostituzioni successive le proprietà chimiche della sostanza primitiva erano gradatamente modificate. Si disse allora che si conservava il tipo meccanico della molecola cioè il numero di atomi e di radicali composti che ne fanno le veci, ma non il tipo chimico. Non si venne mai a sviluppare più oltre questo concetto, invero assai vago. Non ostante, per mezzo dello studio delle sostituzioni e della teoria dei tipi che le riassumeva, si incominciarono a collegare un certo numero di composti della chimica organica contenenti lo stesso numero di atomi di carbonio, e si mostrò essere effettivamente o potersi riguardare come derivati da unica sostanza, in modo alquanto simile a quello con cui le varie forme cristalline di una serie si fanno tutte derivare da unica forma primitiva.

Collo sviluppo della scienza essendosi dimostrato che ciò che potea farsi col cloro col bromo e jodio ed il residuo dell'acido nitrico e dell'ammoniaca potea anche farsi col metile  $CH_3$ , venne l'idea, dall'esperienza posteriore confermata, che i corpi omologhi derivassero l'uno dall'altro per sostituzione di  $CH_3$  all'idrogeno e

perciò partendo dall'alcool metilico C  $\stackrel{H}{\underset{H}{\overset{H}{\overset{}}}}$  OH si aveano i derivati

с н <sup>он</sup>	(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) C H OH
С н он	C H OH H	C H OH
Alcool vinico	Alcool propilico	Alcool butilico

per sostituzione successiva di  $CH_3$  ad H. Si previde poi inoltre che simili sostituzioni si sarebbero potuto fare sugli altri atomi di idrogeno tanto del primitivo metile dell'alcool metilico da cui si era mosso, quanto dei metili che si erano introdotti in sosti-

(1) Quelle che oggi sono dimostrate sostituzioni dell'ossidrile OH ad H o Cl erano, quando si usavano i così detti equivalenti, cioè quando la formula dell'acqua si facea OH cioè O=8, considerate come sostituzioni dell'equivalente dell'ossigeno = 8; e siccome per ogni H o Cl che usciva, entravano 16 di ossigeno ed 1 di idrogeno si diceva che in tal caso 8 di ossigeno aveano sostituito H o Cl, e gli altri 8 di ossigeno e 1 di idrogeno costituivano una molecola di acqua la quale entrava insieme all'equivalente dell'ossigeno, poichè per l'entrata di quest' ultimo la sostanza era diventata un acido o un ossido basico capace di combinarsi coll'acqua basica o con quella che la fa da acido negli idrati. tuzione dell'idrogeno; in questa previsione cooperò molto il Kolbe.

La veduta che era direttamente suggerita dalla prima forma della teoria dei tipi, fu di riguardare tutti i derivati che per numerose successive sostituzioni si otteneano, come aventi lo stesso tipo meccanico della sostanza da cui si era partito, sia coll'esperienza sia col ragionamento, e tutti i radicali e residui che si erano introdotti come subordinati a tale tipo, come cose che vi capissero dentro; per esempio la forma generale della molecola dell'alcool metilico per dir così si conservava in tutti gli alcooli derivati; il metile che nell'alcool vinico era invece dell'idrogeno vi era nascosto dentro; come dentro la forma di questo metile subordinato si nascondeva poi quell'ancor più subordinato metile che era entrato nel mutamento dell'alcool vinico in propilico.

Questo modo di vedere o di esprimersi (non so invero a quale immagine geometrica o dinamica risponda) non era che un artificiale riassunto della storia della genesi successiva degli alcooli, se realmente fossero stati fatti grado a grado partendo dal metilico, ed è quello nel quale il Kolbe si è fermato. Il Kolbe è dunque un difensore e conservatore della forma che ebbe la teoria dei tipi quando si acconciò ed associò a quella dei radicali; ma la teoria dei tipi ebbe altre fasi, nelle quali il Kolbe non l'ha voluto seguire, rimanendo fermo e costante, salvo in qualche piccola concessione che pure ha dovuto fare a malincuore, come accennerò più sotto.

Le amidi degli acidi si erano considerate come derivati da questi per sostituzione del residuo o radicale amide  $AzH_2$  all'equivalente dell'ossigeno, colla codina dell'acqua basica *(insieme che oggi noi chiamiamo ossidrile* QH). Dopo la scoverta delle ammine e delle amidi secondarie e terziarie convenne- mutare il punto di vista

e riguardare tutte le amidi e le ammine appartenenti al tipo Az H. H

Il Kolbe ha accettato questo tipo; per lui partendo da C H OH H

si conserva il tipo se si mette Cl J o Br al posto di OH; quando però si mette il residuo  $AzH_2$  il prodotto diviene del tipo Az H e

, H

il residuo CH<sub>3</sub> diviene subordinato. Il modo di derivazione dal-53

H

414

l'ammoniaca delle ammine ed amidi primarie secondarie e terziarie servi al Kolbe di modello nel creare e sviluppare il suo concetto sopra accennato degli alcooli primarii secondarii e terziarii:

H il radicale metile C H contenuto dentro l'alcool può, egli pensò. Ħ

come l'ammoniaca libera dar luogo a tre classi di derivati.

Quando fu dimostrato che nella molecola dell'acqua eranvi 2 atomi d'idrogeno, come ve ne erano 3 nell'ammoniaca, surse direi spontanea la supposizione che i due atomi di idrogeno potessero essere sostituiti successivamente da quelli stessi radicali o residui che sostituivano i 3 atomi di idrogeno dell'ammoniaca, e che perciò vi sarebbero derivati dell'acqua primarii e secondarii. Si introdusse così nella scienza il tipo dell'acqua e si sviluppo parallellamente a quello dell'ammoniaca. Non si capisce invero a prima H

giunta, perché mentre il Kolbe accetto che appartengono al tipo Az H Ħ

H C,H\_0 H Az  $C_2H_3O$  Az  $C_2H_3O$  c le tre ammine Η le tre amidi Az C2H,0 C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O C,H,O Az H CH<sub>3</sub> Az CH<sub>3</sub> H • Az CH<sub>3</sub>;

non voglia poi ammettere che appartengano al tipo acqua i corpi 0 <sup>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O</sup>,  $O \begin{array}{c} C_{2}H_{3}O \\ C_{3}H_{3}O' \end{array}$   $O \begin{array}{c} CH_{3} \\ H_{3}' \end{array}$   $O \begin{array}{c} CH_{3} \\ CH_{3} \end{array}$  Chi volesse trovare la spiegazione di ciò, dovrebbe cercarla in una severa analisi psicologica della genesi delle idee di Kolbe. Egli resistette sino a tempo fa, ed ostinatamente, all'idea che la molecola dell'acqua contenesse 2H, e che negli acidi monobasici e negli alcooli detti monatomici non esistessero gli elementi di una molecola di acqua, ma il solo residuo OH; egli contorse i fatti per dimostrare essere questo OH, oggi detto ossidrile, la somma di un equivalente, atomo di ossigeno, e di una molecola di acqua col peso metà di quello ora ammesso, cioè come egli diceva gli elementi dell'acqua ossigenata; non è dunque a meravigliare che l'idea del tipo acqua non fosse entrata nella sua mente a tempo opportuno. Quando si arrese all'evidenza dei fatti per ammettere negli acidi e negli alcooli il solo residuo dell'acqua, allora le sue idee aveano già preso altro avviamento; egli

avca già riferito i composti contenenti l'ossidrile ad altri tipi. La cagione che ora gli impedisce di accettare il tipo acqua è l'essersi egli fermato alla prima forma della teoria dei tipi, cioè di non potere riferire la stessa sostanza a due o più tipi diversi. Parrà quella che vo' a dire una grossa eresia al sig. Kolbe, *il più puritano ed ortodosso dei tipisti viventi*, ma io vivo nell'illusione che egli l'accetterà, come accettò il nuovo sistema dei pesi atomici ed altre cose connessevi, ed allora ogni dissenzione tra lui e gli altri chimici disparirà con grande profitto della scienza. Io non so se per accelerare questo risultato giova più lasciare il Kolbe a se stesso, o costringerlo a discutere; forse egli vuol portare nel campo della scienza la rigidezza dell'onor militare che fa spesso difendere le più cattive e disperate cause. Checchè ne sia di ciò, egli verrà su quello stesso campo su cui noi siamo, poichè noi passammo per la stessa via in cui egli si è fermato.

Dirò dunque la mia eresia; e presso a poco colle stesse parole già usate: è tanto giusto il dire che la metilammina CH<sub>2</sub>AzH, è del tipo AzH<sub>3</sub>, quanto il dire che essa è del tipo CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH. L'uno e l'altro modo di vedere sono due prospettive diverse del medesimo oggetto visto da due diversi punti di vista. l'uno e l'altro son veri: l'errore sta soltanto nel dire che l'uno esclude l'altro o che l'uno o l'altro sia il vero ed unico disegno geometrico della molecola. Per ragioni simili, l'alcool metilico CH<sub>3</sub>OH può dirsi avere nello stesso tempo somiglianza colla molecola dell'acqua e con quella CH4, CO2 etc., cioè appartenere al tipo della prima e dei secondi. Guardate la molecola dal lato di C vi parrà avere il tipo comune a qualsiasi composto monocarbonico; guardatela invece dal lato O vi , parrà avere invece il tipo dell'acqua e di tutti gli ossidi; aggiungerò sin'anche se la guardaie dal lato di H, quasi di profilo, vi potrà parere aver qualche cosa di simile alla molecola di idrogeno, dell'acido cloridrico o di gualsiasi altro composto dell'idrogeno, parendovi che tutto ciò che è combinato con H, cioè OCH<sub>3</sub> (ossimetile), faccia le veci di H, di Cl etc. etc.

Questo modo di vedere fu insensibilmente introdotto nella scienza, dopo che per lo studio degli acidi polibasici e per la scoverta dei così detti alcooli poliatomici furono ammesi i residui, radicali polivalenti,

i tipi condensati e i tipi misti. La carbamide  $AzH_2 AzH_2$  CO è certamente del tipo condensato di due molecole di ammoniaca nel quale i due atomi d'idrogeno mancanti sono sostituiti dal radicale unico

bivalente CO, ma negherete che appartiene anche al tipo di CO., di CO OH di CO Cl in cui 0,2(OH) o 2Cl sono sostituiti da 2(AzH<sub>2</sub>)? L'acido carbammico poi CO  $\frac{AzH_2}{OH}$ , il quale si disse appartenere al tipo misto di una molecola di AzH<sub>3</sub> e di una OH<sub>2</sub> saldate dal radicale bivalente CO che sostituisce nello stesso tempo un atomo d'idrogeno nell'una ed uno nell'altra, può con egual ragione dirsi del tipo acqua in cui un H è sostituito dal radicale COAzH<sub>a</sub>, simile all'acetile COCH<sub>3</sub>, scrivendolo  $O \left( \begin{array}{c} H \\ COAzH_2 \end{array} \right)$ , o del tipo ammoniaca in un cui un H è sostituito da COOH, cioè Az H

infine del tipo CO<sub>2</sub> o CO Cl in cui O o 2Cl sono sostituiti da OH COOH

ed AzH<sub>2</sub>. Guardate p. e. la glicocolla che noi scriviamo | ; da ĆH**"AzH**" certi lati (cioè per certe trasformazioni) vi parrà del tipo ammo-Н

; da altri lati del tipo niaca, e la rappresenterete Az H (CH,COOH) H COCH<sub>2</sub>AzH<sub>2</sub>; da altro lato vi parrà acqua e la rappresenterete O

н del tipo di  $CH_4$  o  $CO_2$  e la rappresenterete  $C_{AzH_4}^{n}$ Η , o pu-(COOH)

re C OH etc., etc. etc. etc. CH<sub>a</sub>AzH<sub>a</sub>

Ma direte: a via di piegare, estendere, allargare e dilatare la teoria dei tipi voi siete riuscito a non far più riconoscerla: ciò è quello che avvenne e che avvenir dovea. Da queste varie ed in apparenza disparate formule razionali della stessa sostanza si fu condotti a cercarne unica che fosse pei varii tipi a cui essa può riferirsi ciò che è il disegno geometrico, la pianta di un villaggio per le varie sue prospettive prese da diversi punti di vista. È ciò precisamente che attualmente si tenta colle formule di struttura.

COOH

H

, 0

L'idea della polivalenza dai residui o radicali composti degli acidi e degli alcooli si trasferì agli atomi elementari. Si disse bivalente (biatomido) l'ossigeno, trivalente l'azoto; poco dopo si disse

quadrivalente il carbonio, allora al tipo ammoniaca R''' H si aggiunse II

anche quello di CH<sub>4</sub> o CO<sub>2</sub>.

Da tutti i lati si moltiplicano i fatti che condussero ad ammettere che un elemento polivalente combinasi ad altro per la porzione di forza, detta meglio valenza, non saturata, trascinando tutto ciò che satura il resto di tale valenza, e fu facile e naturale il passaggio all'idea fecondissima che due atomi polivalenti della stessa natura possono reciprocamente collegarsi tra loro per un eguale porzione di valenza che rimane libera all'uno ed all'altro. I composti di carbonio offrirono il campo nel quale questa idea potè svilupparsi in tutti i sensi, ed essa si adotto ai fatti, ne suggerì la ricerca e li previde così bene che a ragione oggi si ritiene come una concentrata immagine dei fatti stessi. Guardando a traverso le svariate trasformazioni tutta intorno una molecola contenente più elementi polivalenti che ne concatenano le varie parti, ed osservando che da varii lati apparisce di varii tipi, come un villaggio che si guarda da varii ed opposti punti di vista, si fu poco a poco e naturalmente trascinati a non più dare una o l'altra di queste varie prospettive, ma indicare invece quali atomi polivalenti ed in qual'ordine si collegassero l'un l'altro, e la distribuzione degli elementi monovalenti trai polivalenti. Questo intendono fare le formule di struttura, le quali riassumono, senza perciò contraddire anzi conciliando insieme, le varie formule tipiche che possono essere assegnate ad una medesima sostanza, come una pianta un disegno geometrico di un paese riassume, ma non dichiara falsi i varii paesaggi che se ne sono fatti.

Direste voi che osservatori i quali non poterono avvicinarsi ad una città abbiano fatto opera inutile se ne presero prima da lontano la prospettiva da un sol punto di vista, da un'altro, e poi da diverse prospettite abbiano ricavato la pianta? Simile è il cammino che si è dovuto fare nello studio dei composti di carbonio. A scanso di equivoci, rammento ancora una volta che le espressioni prospettive e pianta che io ho scelto e più volte impiegato, non sono che comparazioni; colle formule di struttura noi non siamo ancor giunti a dare una qualsiasi idea della posizione geometrica degli atomi,

> . Digitized by Google

poichè non sappiamo cosa nella realità risponda al collegamento degli atomi polivalenti, cioè qual sia la causa della varia valenza. Forse lo studio dei prodotti di sostituzione della benzina, più che qualsiasi altra cosa, ci ha fatto fare un piccolo passo verso la lontana meta della conoscenza della posizione relativa e delle relazioni dinamiche degli atomi nello spazio; ma intorno a ciò non siamo ancora neppure al punto di fare una congettura, per quanto poco si voglia probabile.

Questa nostra ignoranza, come gli abusi di alcuni troppo zelanti strutturisti, non scemano il valore della teoria del collegamento degli atomi, la quale rappresenta la fase attuale della scienza a cui si è giunti, passando prima per il così detto sistema unitario e poi pei tipi. Il signor Kolbe passerà anche per questa via. È vero che egli si è fermato alla primitiva forma della teoria dei tipi, e pare che abbia ben puntato i piedi a terra per timore di essere spinto avanti, eppure egli fu trascinato a considerare l'ossigeno bivalente, ad accettare, (e sin'anche a reclamarne in certa guisa la priorità), l'idea degli elementi polivalenti che sostituendo più atomi monovolenti alla volta in più molecole ne saldano i residui; come potrà egli sottrarsi alle conseguenze logiche dello spontaneo svolgimento di questa idea? Per poco che egli non si ostinerà più a guardare ogni sostanza da un sol punto di vista, per poco che vorrà girare col pensiero intorno ad essa, si persuaderà che, senza cessare di essere unica cosa, può offrire apparenze e prospettive diverse, ed egli si troverà d'un colpo senza avvedersene al punto a cui sono gli strutturisti.

Auguro alla scienza che il signor Kolbe mal soffrendo allora di trovarsi in compagnia alla pari coi principianti di chimica, vorrà escire dal branco e distinguersi collo spingersi avanti in luogo di tornare indietro; e tracciarci così primo la via per la quale l'attuale teoria del collegamento degli atomi si avvierà nel successivo trasformarsi.

Chi non vede le lacune dell'attuale teoria degli atomi polivalenti e del loro collegamento, sopratutto quando si applica agli altri elementi oltre il carbonio? Chi non presente che essa è destinata ad essere incorporata in una più comprensiva dottrina? Ma le altre teorie che hanno preceduto, tra le quali quella o quelle a cui Kolbe si è fermato, sono assai più difettose ristrette e parziali.

Dopo ciò che ho qui detto, riescirà brevissima e chiara l'esposizione della lunga controversia tra Kolbe, Heintz e Claus.

L'acido diglicolico ha la composizione di due molecole di acido

glicolico meno una molecola di acqua; essendo bibasico bisogna ammettervi i due carbossili COOH delle due molecole di acido glicolico. — La sua genesi da quest'ultimo può dunque rappresentarsi nel modo seguente:

HO,CH <sub>2</sub> ,CO,OH	. על י	<b>√</b> CH <sub>2</sub> ,CO,OH
HO,CH,CO,OH	$= \Pi_2 0 +$	$0 < CH_2, CO, OH CH_2, CO, OH$
Due molecole		Unica molecola
di acido glicolico		di acido diglicolico

L'acido diglicolico contiene dunque i due residui  $(CH_2, CO, OH)$ che Kolbe dice *complessi atomici*, collegati dall'atomo di ossigeno. Siccome questo stesso residuo può sostituire 1, 2 o 3 atomi di idrogeno dell'ammoniaca producendo i tre acidi monobasico, bibasiço

e tribasico, cioè la glicocolla Az H , l'acido diglicolami- $CH_2,COOH$ 

H dico Az CH<sub>2</sub>,CO,OH, e l'acido triglicolamidico Az CH<sub>2</sub>,CO,OH; così CH<sub>2</sub>,CO,OH

Heintz volle dargli un nome e lo chiamò aciglicolile.

Questo aciglicolile  $CH_3$ , CO, OH può dirsi tanto residuo dell'acido glicolico quanto dell'acido acetico, e l'acido diglicolico può considerarsi come prodotto di sostituzione dell'acido acetico nel cui metile l'idrogeno è sostituito dall'ossigeno; essendo l'ossigeno bivalente fà questa sostituzione in due molecole di acido acetico che salda insieme; difatto da 2 molecole di acido cloracetico se ne ottiene una di acido diglicolico sostituendo O a  $Cl_2$ , come rilevasi dall' equazione:

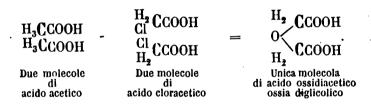
Due molecole	Un ossido	Acido
di acido cloracetico	metallico	diglicolico
CICH2COOH CICH2COOH	+ MO ⇒	$MCl_2 + 0 < CH_2, CO, OH CH_2, CO, OH$

Kolbe sceglie quest'ultimo modo di rappresentare la genesi e la costituzione dell'acido diglicolico e dice che è il solo vero. Abituato a dare ai così detti radicali un esistenza reale dentro il composto e non capendo che possa darsi un nome ad un residuo che non sia un radicale com'egli l'intende, nega che possa ammettersi co-testo aciglicolile (1). Claus ed Heintz invece credono che il dire

(1) In verità l'acido succinico potrebbe dirsi essere l'aciglicolile libero come il dimetile dicesi melile libero. che CH<sub>2</sub>COOH sia un residuo dell'acido acetico è lo stesso che dire che sia un residuo dell'acido glicolico, e che perciò il Kolbe avendo ammesso che nell'acido diglicolico l'ossigeno lega i due complessi atomici CH<sub>2</sub>CO,OH, ha detto ciò che disse Heintz, colla sola differenza che quest'ultimo chiamò tali complessi atomici col nome di aciglicolili, ha detto infine ciò che ha detto Claus ed accettato

Heintz, cioè essere l'acido diglicolico OCH2,CO,OH

Il Kolbe protesta di essere il suo pensiero diverso da quello di Claus ed Heintz. - Egli ammette, è vero, nell'acido diglicolico le stesse parti che vi animettono i due suoi avversarii, ma egli si fa della disposizione di questi gruppi tutt'altra idea che essi. Egli crede esservi nell'acido diglicolico la stessa subordinazione e gerarchia tra gli atomi di carbonio che esiste dell'acido acetico, e nel cloracetico, dal guale ultimo l'acido diglicolico differisce soltanto per contenere l'ossigeno in luogo di cloro. Ciò che può esprimersi rappresentando così l'acido acetico, il cloracetico e il diglicolico:



La discussione dunque tra Kolbe e tra Claus ed Heintz non riguarda la costituzione speciale dell'acido diglicolico nel quale tutti e tre ammettono gli stessi residui, ma la teoria generale del modo di collegarsi gli atomi di carbonio e disporsi gli uni in rapporto all'altro. Il Kolbe vuol vedere in gualsiasi composto un atomo di carbonio predominante o capo, intorno a cui ordinandosi corpi semplici o composti che ne fan le veci, si forma un radicale composto, al quale egli attribuisce sempre un'esistenza indipendente. Della qual cosa abbiamo abbastanza ragionato. Conchiudiamo. Se mai fosse possibile di realizzare la ingegnosa supposizione di Laplace ed inventare un microscopio che ci facesse vedere le molecole. la forma di ciascuna di esse e le parti che la compongono, noi allora inviteremmo il prefessore Kolbe a porrre sotto questo miracoloso microscopio la molecola dell'acido diglicolico, girarla da tutti i lati e guardarla sotto varii punti di vista.

Egli si convincerebbe allora che questa molecola senza mutare. offrirà a lui prospettive diverse. Or gli parrebbe due molecole di acido acetico attaccate insieme dall'essere unico atomo di ossigeno al posto di un atomo d'idrogeno nell'una, e di uno nell'altra. Or guardando un solo C quello del metile, gli parrebbe acido acetico che al posto di un H del CH<sub>3</sub> contiene la lunga coda OC,H<sub>2</sub>,CO,OH (ossiaciglicolile), o ciò che è lo stesso acido glicolico che al posto di H dell'ossidrile legato a CH<sub>2</sub>, contiene il residuo CH<sub>2</sub>,CO,OH (aciglicolile). Or gli parrebbe due pezzi di molecola d'acqua OH attac-

cati insieme dal gruppo atomico  $O \begin{pmatrix} C_2H_2CO \\ C_2H_2CO \end{pmatrix}$  che direbbe radicale bivalente dell'acido bibasico, or gli parrebbe due pezzi di molecole di acido carbonico COOH COOH che in luogo dei due ossidrili mancanti contengono il gruppo unico bivalente  $O_{CH_2}$ .

Altri aspetti potrebbe offrirgli questa molecola complessa. Allora egli volendo trovare unica espressione che comprenda tutte queste varie apparenze, scommetterei che verrebbe al partito preso dagli strutturisti di indicare nella formula i varii residui, quali sono tra loro collegati ed in forza di quali elementi polivalenti, rinunziando alla ricerca del capo e della gerarchia. Ma non vi ha alcuna speranza di avere il microscopio miracoloso.

Faccia il Kolbe ciò che si dovrebbe fare cogli occhi corporali. con quelli della mente, considerando i varii modi di genesi dell'acido diglicolico, e le varie trasformazioni che può subire, e verrà alla nostra conclusione.

Rivista chimico-biologica del prof. E. OEHL. Dalle medicinische-chemische Untersuchungen berausgegeben von D. Hoppe-Seyler-4 Heft, Berlin 1871.

Sulla nucleina dei globuli purulenti, sanguigni e vitellini, p. 441-462, p. 486-509. l globuli di pus, dai quali si ripetono con molta probabilità gli elementi per la ricostituzione dei tessuti, sono nella loro composizione chimica altrettanto poco conosciuti, quanto per l'accennata loro destinazione è invece interessante che lo siano. Il

54



421



**D.** Miescher isolando i globuli puru'enti dal siero, mediante diluzione di 1 parte di soluzione satura a freddo di sale di Glauber in 9 parti di acqua, giunse, perciò che riguarda la loro composizione, ai seguenti risultati:

1°. Che nei globuli purulenti si riscontrano cinque modificazioni albuminoidi. a) Un albuminato alcalino precipitabile parzialmente da  $CO_2$ , meglio da acido acetico, insolubile in ClNa, solubile in  $1/_{1000}$  di ClH. b) Un'albuminoide coagulante a 48.49°. in flocchi insolubili in  $1/_{1000}$  ClH in ClNa e in NaOH diluitissimo. c) Un'albuminoide coagulante alla stessa temperatura a cui coagula l'albumina del siero. d) Un'albuminoide, che entra principalmente nella sostanza jalina indicata nei pratoplasmi da Rovida, che Miescher contro Rovida dice insolubile nell'acqua, solubile in  $1/_{1000}$  ClH, rigonfiabile da ClNa. e) Un'ultimo albuminoide, che si modifica poco per H<sub>2</sub>O e ClNa, che è difficilmente solubile in  $1/_{1000}$  ClH.

L'A. trova questa composizione analoga ma non identica a quella dei muscoli, nei quali Kühne ammette appunto: un'albuminato alcalino e un'albuminoide, che nei mammiferi coagula a 49°; albumina di siero; miosina solubile in CINa e CIH; sostanza delle fibre carnee.

**2°.** Che l'alcool estrae dai globuli una metà circa in peso di una massa oleo-vischiosa, parzialmente solubile nell'etere, ricca di adipi fosforati con neurina e lecitina (a 44 0/0 dell'estratto alcoolico e a 47 0/0 dei globuli secchi) con sostanza insolubile nell'etere ed analoga alla cerebrina per facoltà di trasformarsi in zuccaro se bollita cogli acidi.

3°. Che non vi hanno sostanze collogene e che 100 parti di globuli secchi danno 1,2689 di ceneri composte come segue:

CINa	0,1428
Na <sub>2</sub> O	0,2625
K <sub>2</sub> O	0,6546
CaO	0,0830
MgO	0,0870
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0390

Per ottenere in gran copia nuclei di globuli purulenti, l'A. digerisce questi ultimi eolla pepsina, previa estrazione della lecitina mediante prolungato trattamento con alcool caldo. Oltre a nevrina i nuclei così isolati danno *nucleina* od una sostanza azotata, che ha qualche analogia cogli albuminoidi e che è ricca di solfo e fosforo.

Hoppe-Seyler osserva a questo proposito che il pus presenta come le masse nervose della lecitina ed una sostanza analoga alla cerebrina per la sua proprietà di trasformarsi in zuccaro, mentre non della prima di queste sostanze, ma della seconda, analoga al protagone, (con cui avrebbe comune la presenza di fosforo e la saccarificabilità) sarebbe da Diaconow richiamata in dubbio l'ammessane presenza nel tuorlo d'uovo e nei globuli sanguigni.

. Quanto alla nucleina di Miescher, Lubavin ottenne una sostanza identica della digestione della caseina, epperò s'avrebbe potuto dubitare che anche la nucleina non fosse per avventura un peptone, se Hoppe-Seyler non escludesse questo dubbio per la specialità di composizione dell'assai fosforifera nucleina, risultante da:

#### C 49,58 H 7,10 N 15,02 P 2,280/0,

Hoppe-Seyler conferma a questa sostanza le proprietà per cui Miescher vi trova del l'analogia colle sostanze albuminoidi; attesa però la sua inalterabilità al succo gastrico, Hoppe la trova pure analoga agli amiloidi, ai quali rassomiglia perchè imbrunisce facilmente pel jodio invece di farsi azzurra o violetta e nei quali, sarebbe, secondo Hoppe, possibile che si trasformasse la nucleina. Questa sostanza presenta pure qualche reazione della mucina, dalla quale però differisce per ricchezza di fosforo, per abbondante precipitazione agli acidi e perchè non rigonfia come la mucina nell'acqua.

L'accertata presenza di nucleina nelle masse nervose e l'affinità di questa sostanza cogli amiloidi, vengono in conferma di quanto io enunciava fino dal 1863 (Sul processo di rigenerazione dei nervi recisi. Pavia) sulla presenza di corpi amiloidi nelle degeranti masse nervose e sulla possibilità che da esse derivino i gruppi amiloidi.

La composizione del pus è del resto completata dalle seguenti analisi di Hoppe Sevier:

Per 1000 parti di siero di pus:

J.	IJ.
63,23	77,21
1,50	0,56
0,26	0,29
0,53	0,87
1,52	0,73
41.53	6,92
7,73	7,77
86,30	94,35
913,70	905,65
	63,23 4,50 0,26 0,53 4,52 41.53 7,73 86,30

Per ceneri di 1000 parti in peso di siero:

CINa	5,22	5,39
$SO_4Na_2$	<b>Q,4</b> 0	0,34
PO4HNa <sub>2</sub>	0,98	0,46
CO3Na2	0,49	4,13
(PO4)2Ca3	0,49	0,34
(PO4)2Mg3	0,19	0,12
P04		0,05
	7,73	-7,77

Per 100 parti in peso di componenti organici dei globuli di pus:

Albuminoidi Nucleina Sostanze insolubili	13,762 34,257 20,566 68,95.	67,369
Lecitina Adipi	} 14,383	7,564
Colesterina	7,400	7,500
Cerebrina	5,199	7,283
Sostanze estrattive	4,433	10,284

È molto interessante il fatto comunicato da Hoppe-Seyler, che gli elementi contrattili (globuli linfatici) danno glicogene, il quale se potrà essere riscontrato in un pus giovane e ricco quindi di elementi contrattili, non lo è certo nei pus invecchiati, che scarseggiano o mancano affatto di questi elementi. Gli stessi globuli linfatici non danno più la reazione del glicogene, ma quella dello zuccaro, se vengano esaminati in istato di rigidità, precisamente come avviene dei muscoli, che non danno la reazione del glicogene se non quando sono ancora contrattili. Derivando i globuli purulenti dai linfatici si comprende, come nel perdere che fanno questi ultimi la loro facoltà contrattile, venga a mancare il glicogene al pus che ne risulta. Questi fatti furono rilevati su globuli linfatici raccolti alla superficie di corpi stranieri, fra cui, per esempio, lenti cristalline introdotte nel ventre di mammiferi vivi. I globuli purulenti, che si potrebbero considerare come globuli linfatici immobili, mancanti della reazione del glicogene, soggiacciono a metamorfosi adiposa per lenta ossidazione. Quelli di questi globuli che precedentemente emigrarono nelle lenti cristalline, quivi, tuttochè muojano, non degenerano, come quelli della superficie, ove, a differenza dell'interno liberamente arriva l'ossigeno. Avviene lo stesso pei feti extrauterini, la cui degenerazione adiposa non avviene che alla superficie.—In ogni modo però l'ossigeno, tuttochè non mancante, deve essere scarso e la stessa evoluzione dell'adipe negli organismi può considerarsi a questo proposito come l'effetto di ossidazione lenta per deficenza assoluta di ossigeno, (ostacolata respirazione e circolazione) ovvero per sua deficenza relativa, rispetto ad eccesso albuminoide.

Adipi peutri non formansi nella putrefazione, come in quella del pus, da cui si svolgono acidi grassi non però combinati a glicerina. Anche nella putrefazione nell'acqua non ha luogo formazione di adipi neutri, ma di saponi.

La vera degenerazione adiposa per formazione di adipi neutri non avrebbe luogo, secondo Hoppe-Seyler, che nei corpi vivi, epperò si dovrebbero considerare ancora come vivi gl'incontrattili globuli purulenti o i rigidi globuli linfatici. Unico esempio di formazione adiposa in corpi non vivi darebbe il latte, quando non si avverasse il concetto di Kemmrich che la formazione di adipe nel latte sia congiunta allo svolgimento di un fungo. Hoppe-Seyler trova molta analogia chimica fra i globuli di pus e gli elementi della torula. Anche questi danno una sostanza analoga alla nucleina per presenza di fosforo, per contegno identico all'albuminoide, per indigeribilità al succo gastrico, per coloramento azzurro al jodio. Qui pure questa sostanza spetta probabilmente ai nuclei, mentre poi dalla totalità degli elementi della torula si traggono, come dai globuli di pus, la colesterina e la lecitina, e dalla putrefazione sua si trae, come da quella del pus, la leucina e la tirosina.

In breve i globuli di pus: danno glicogene finchè contrattili: diventati rigidi cessa questa loro proprietà e si trasformano in adipe in presenza dell'ossigeno; stanziando in questo stato, sia pur desso di vita o di morte, i loro costituenti subiscono in presenza dell'acqua delle svariate decomposizioni, le quali dopo la loro morte hanno luogo anche più presto in presenza di O, con formazione di prodotti d'ossidazione.

Gli studi che si fecero sulla nucleina non si limitarono però soltanto ai nuclei dei globuli purulenti, ma si estesero anche a quelli dei globuli sanguigni e vitellini.

Potrebbe a questo proposito interessare il processo tenuto da Plósz per isolare i nuclei dei globuli sanguigni di uccelli e di rettili, processo che del resto è analogo a quello primitivamente impiegato ad identico scopo da Brunton e seguito anche da Miescher per l'isolamento dei nuclei purulenti. A sangue defibrinato si aggiunge il decuplo di soluzione acquosa NaCl a 3 0/0 per precipitare i globuli; decantando ed agitando questi ultimi con etere ed acqua, si isolano i nuclei che si agglomerano alla superficie di contatto di questi due liquidi. Raccolti si agitano ancora ripetutamente In etere ed acqua, poi si dilavano in acido idroclorico, in alcool bollente ed etere fino a che i nuclei sieno perfettamente liberi da ogni appicciatovi reslduo di protoplasma cellulare. Ovvero, dopo l'agitazione in alcool ed etere, si tratta la massa con succhi digerenti artificiali spesso rinnovati e si dilava quindi con acido idroclorico, alcool ed etere.

Gl'indigeribili nuclei dei globuli sanguigni ottenuti in questo modo contengono il 2,4 0/0 di fosforo, il quale per il metodo di preparazione non si può ammettere vi si trovi in lecitina o allo stato di acido fosforico con glicerina. La lenta solubilità dei nuclei nei carbonati alcalini, la facile solubilità negli alcali caustici, la insolubilità negli acidi diluiti, l'avvicinerebbero alla mucina, se non ne differenziasse per costante presenza di fosforo e per insolubilità in acidi minerali diluiti.

Per ricerche di Miescher contengono pure nucleina i globuli del tuorlo d'uovo di pollo. È noto come in esso distinguasi una parte maggiore che dicesi nutritiva, da una minor porzione (evolutiva), concentrata specialmente nella cicatricula. I globuli del tuorlo evolutivo sono più piccoli, meno ricchi di adipe e meno gialli di quelli del tuorlo nutritivo, e sono inoltre rimarchevoli per la presenza in essi di assai rifrangenti sferule sferiche, le quali da una sola ad un numero indefinito, variano anche al punto nella loro grossezza da ridursi quasi a dimensioni molecolari. Da questi corpi isolati con metodi identici a quelli precedentemente indicati per l'isolamento dei nuclei purulenti e sanguigni Miescher trasse un'albuminoide fosforifero, non altrimenti paragonabile che alla nucleina, dalla quale differirebbe soltanto per presenza di zolfo e per maggiore quantità di fosforo e colla quale avrebbe di comune di essere insolubile nei liquidi digestivi.

Questo reperto dovrebbe risolvere naturalmente la questione sulla significazione dei corpi rifrangenti, che dovrebbero essere considerati come nuclei capaci di una scissione indefinita. E come i globuli del tuorio evolutivo contengono nella vitellina un albuminoide, il quale pel suo contegno alle soluzioni di sal comune, all'acqua ed all'acido idroclorico diluito, deve essere annoverato al gruppo della globulina, non riscontrabile fino ad ora in quantità considerevole se non in quei tessuti che risultano da trasformazione di cellule, così anche ai globuli del tuorio dovrà spettare indubbiamente, sotto il rapporto chimico, la significazione di cellule.

Come però un tuorlo d'uovo contiene da 0,2 a 0,3 gram. di nucleina secca, quindi l'1 all'1 4/2 per 100 degli albuminoidi del tuorlo (che vi si contengono in una proporzione di 15 0/0) così avremmo, rispetto agli albuminoidi del protoplasma, una quantità di globulina maggiore che nei globuli precedenti. E notisi che in questo calcolo entrano gli albuminoidi di tutto il tuorlo, non soltanto quelli del tuorlo evolutivo, che ne forma la minima parte, per cui bisogna inferirne che anche i globuli del tuorlo nutritivo, contengano della nucleina, la quale pei lisci e demarcati contorni e per la forma in cui si presenta nelle dissoluzioni del tuorlo in acido cloridrico, deve trovarvisi non allo stato di dissoluzione, ma di piccole sferule, probabilmente derivanti da indefinita scissione di nuclei. Riscontrando queste sferule nel tuorlo nutritivo, verrebbero esse a rappresentarvi un serbatojo di nucleina applicata alla nutrizione dell'embrione, mentre gli stessi globuli verrebbero ad acquistare con essi pure la significazione di elementi nucleati.

Applicando questi reperti alla conoscenza generale della costituzione chimica della celiula, è importante la considerazione, che a differenza del pus, avviene per gli elementi del tuorlo, che mentre l'albuminoide del loro protoplasma (vitellina) manca di fosforo, tutto estraibile colla lecitina, è desso invece in si gran proporzione riunito all'albuminoide nucleare.

Azione dell'acido carbolico sugli albuminoidi e sui fermenti.— Teorica della fermentazione.—Disinfettanti, p. 557-581.

Sperienze fatte da Zapalsky con variamente diluite soluzioni di 1 parte in peso di acido carbolico cristailizzato in 20 parti di acqua, lo condussero ai seguenti risultati:

1°. Che le soluzioni albuminoidi sono precipitate dall'acido carbolico, solo quando la soluzione di quest'ultimo è quasi satura ed il liquido non sia ne molto acido, nè troppo alcalino. La sostanza precipitata è globulina, la quale per la sua insolubilità in una soluzione di cloruro sodico, e per la solubilità sua nell'acido idroclorico assai diluito e nel carbonato sodico, mostra di avere subita quella stessa trasformazione in sintonina, che tutti gli acidi, anche deboii, fanno del resto subire alla globulina. L'acido carbolico agisce adunque sugli albuminoidi come un acido qualunque mancando soltanto della proprietà di sciogliere l'acidalbumina.

2º. Che l'acido carbolico non osta all'azione dell'emulsina sull'amigdalina; non im-

pedisce la fermentazione della senape; non l'azione della diastasi e della saliva sull'amido, mentre invece osta all'azione del succo gastrico sugli albuminoidi tanto più quanto è maggiore la sua concentrazione, sospendendo anche affatto quest'azione, quando si trovi nel miscuglio in una quantità sufficiente.

Queste risultanze di Zapolsky, furono confermate da Hoppe-Seyler, il quale, prese occasione da altre ricerche da lui fatte sull'acido carbolico, per venire a nuove idee sulla teorica dei processi fermentativi.

È nota abbastanza l'opinione di Pasteur, che questi processi tengano a trasformazioni indotte nelle sostanze fermentanti dalla vita di svolgentisi germi animali o vegetali. Se non che la trasformazione zuccherina del glicogeno in presenza della saliva e della diastasi, l'acidificazione del latte raccolto senza contatto coll'aria, proverebbero almeno, che altre sostanze già contenute in prodotti animali o vegetali, possono agire sulle sostanze fermentiscibili inducendovi trasformazioni identiche a quelle che v'induce la vita dei svolgentisi germi.

Queste considerazioni condussero al dubbio che non sieno i germi svolgentisi o svolti quelli che pei bisogni del loro provimento vitale inducono le trasformazioni fermentative, ma che sieno invece gli stessi costituenti di questi germi già svolti ed anche morti quelli che potrebbero agire in questo senso; che cioè il corpo di questi germi contenga delle sostanze capaci di destare la fermentazione indipendentemente affattò dal loro movimento vitale, precisamente come la saliva contiene sostanze, derivanti probabilmente dalla morte dei globuli salivali e capaci di trasformare l'amido in destrina e glucoso. Liebig avvalorò questo dubbio dimostrando come la fermentazione alcoolica dello zuccaro, non avvenga soltanto in presenza della torula viva, ma come da essa si possa estrarre un fermento, che indipendentemente dalla vita della torula induce la stessa fermentazione.

Partendo da questi principii furono fatte in questo senso da Hoppe-Seyler delle sperienze sui processi di putrefazione, cui egli riferisce:

1º. La trasformazione degli albuminoidi in peptone, leucina, tirosina, acido buttirico, solfido idrico, ammoniaca, acido carbonico.

2º. La idratazione dell'urea trasformata in acido carbonico ed ammoniaca, non che dell'acido ippurico in glicocolla ed acido benzoico.

3°. La trasformazione dell'acido lattico in acido butirrico, carbonico ed idrogeno; l'analoga trasformazione dell'acido malico; la decomposizione del glutine con formazione di CO<sub>2</sub> ed H<sub>2</sub>, e finalmente la formazione di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> nel crasso degli animali.

In liquido d'idrocele mise fermento di birra; divise il liquido in cinque vasi aperti; aggiunse al 1° dell'acqua, al 2° 0,5 0/0 al 3° 1,0 0/0 agli altri due dosi maggiori di acido carbolico. Trovò i prodotti della putrefazione nei primi tre, mancanti però gli infusorii e lo sviluppo del fungo in 2 e 3; esistente questo sviluppo insieme a monadie vibrioni in 1. Ciò indicherebbe che la putrefazione non tenne allo sviluppo di funghi e d'infusorj, i quali per mancate condizioni non hanno potuto svilupparsi nei liquidi 2 e 3, dai quali si ebbe però istessamente la tirosina come principale prodotto chimico di questa putrefazione.

Analoghe risultanze si ottennero nella trasformazione dell'urea in  $CO_2$  e NH<sub>3</sub>, che può aver luogo indipendentemente dalla presenza di organismi inferiori, non riscontrabili quando ad un putrefacente miscuglio di urina già putrefatta e di urina fresca si aggiunga dall'i al più 0/0 di acido carbolico.

Nel condurre questa sperienza l'A. parte dalla supposizione che l'acido carbolico spenga i germi. A questo proposito egli trova che l'acido carbolico si comporta come il calore rispetto a questi germi e rispetto al fermento, poichè dell'uno e dell'altro sl esige un grado diverso per ispegnere l'attività del fermento. Farebbe eccezione la fermentazione dello zuccaro, nella quale uno stesso grado di calore (54°) èd una egual dose di acido carbolico spengono tanto il fermento quanto gli organismi. E più sensibile al-

l'azione del calore sembra essere il fermento pel guale si converte in acido carbonico e butirrico una soluzione aquosa di lattati, mancando questa trasformazione quando il miscuglio sia stato appena per qualche minuto immerso in bagno maria a + 58° e poi tenuto a+ 40°. Analogo a questo processo, che si compie anche nel crasso degli animali, è quello per cui nella esalazione di  $CH_{4}$  CO<sub>2</sub> dalle paludi, si ha una produzione gazosa, che rispetto all'acido acetico e ai polimerici carburi idrati e ai loro anidridi (specialmente la cellulosa), stà nello stesso rapporto, in cui si tiene la fermentazione butirrica rispetto all'acido formico. È questionabile se nella formazione del gas delle paludi agisca un fermento, o se sia l'effetto di una lenta azione dell'acqua, ovvero se non sia una lenta ossidazione. Contro l'ultima supposizione sta la frequente e contemporanea insorgenza di solfidi, specialmente di ferro, mentre a favore della prima stà invece l'abbondante formazione di questo gas nell'intestino in seguito all'uso di alcuni alimenți, fra i quali potrebbesi dubitare che quelli ricchi di cellulosa, (negli erbivori) contenessero in questa, che com'è noto, non riappare nelle fecce, il principio fermentiscibile. In ogni modo però l'azione dell'acqua è indispensabile, mancando sempre questo processo in presenza di sostanze che assorbono o combinano l'acqua.

Dimostrando per alcuni e supponendo che per tutti i processi fermentativi non sia necessaria la presenza di organismi vivi, non è detto che questi processi non stieno in determinati rapporti colla vita di questi organismi, i quali potrebbero per la stessa loro vita produrre il fermento e prolungare di tal guisa una fermentazione che si sarebbe sospesa per esaurimento del fermento primitivamente impiegato, nella stessa guisa, che una seconda porzione di saliva aggiunta ad un eccesso di amido restituisce la fermentazione zuccherina sospesa per esaurimento di una prima porzione di fermento salivale. I miscugli fermentativi potrebbero essere quindi ambienti opportuni ed anche i soli ambienti opportuni per la vita di alcuni organismi, senza che questi fossero indispensabili all'insorgenza del processo fermentativo, il quale verrebbe però mantenuto dalla produzione vitale di fermento, alla quale questi organismi darebbero luogo. E notisi che mentre tali organismi somministrando il fermento mantengono nell'ambiente le condizioni opportune per la loro vita; ritraggono dalla stessa applicazione del fermento un guadagno per lo meno virtuale, come il nostro stesso organismo la ritrae dai fermenti che in esso esistono ed agiscono senza derivare da organismi inferiori. Non si può infatti comprendere un processo fermentativo senza ammettere una combinazione chimica (vogliasi pur lassa) fra il fermento e la sostanza fermentiscibile, combinazione chimica la quale si scomporrebbe quindi per guisa da venirne i prodotti della fermentazione, mentre il fermento si rigenererebbe. Per questo movimento chimico, a norma che i prodotti della fermentazione rappresentano combinazioni più lasse o più tenaci rispetto alla sostanza fermentiscibile, si esige implego di calore con conseguente raffreddamento del miscuglio, o liberazione di calore con riscaldamento del medesimo. In tutti i processi fermentativi a cui compartecipano gli organismi inferiori vi ha liberazione di calore, che per l'attività vitale di questi organismi sostituisce il calore solare e l'affinità dell'ossigeno applicati all'attività vitale degli organismi superiori. Inerentemente a questi rapporti gli organismi inferiori si sviluprano e si moltiplicano nei liquidi fermentanti; le fermentazioni sono possibili senza questi organismi, ma non sono possibili questi organismi colla loro vita senza determinati processi fermentativi.

Vi ha motivo di ritenere che qualche cosa di simile avvenga pure nelle fermentazioni che si compiono negli organismi superiori; che cioè la contrazione dei muscoli dei piotoplasmi, delle amebe, non derivi da ossidazione organica, ma da processo fermentativo, e che i prodotti em ergenti da questo processo sieno quelli che soggiacciono quindi alla ossidazione, quando siavi dell'ossigeno. A tale opinione tanto più s'in:hina quando si pensi, chè del semplici processi fermentativi, quali le trasformazioni degli albuminoidi, dei carburi idrati, degli adipi; la formazione dei peptoni, della leucina, della tirosina, dell'acido butirico e carbonico dagli albuminoidi; A proposito intanto dell'applicazione del calore svoltosi dalle combinazioni fermentative all'attività vitale dei germi che vi si svolgono e vi si riproducone è bene rimarcare 4° Che la presenza dell'ossigeno non è necessaria nemmeno (come ammettevasi) all'inizio di un processo fermentativo, avendo Hoppe ottenuto lo zuccaro da semi umettati con acqua disossigenata e tenuti in ambiente di idrogeno. 2° Che senza ossigeno e senza luce cresce e si moltiplica la torula. 3° Che vibrioni e monadi di liquidi putrescenti vivono e si moltiplicano non solo in assenza di ossigeno, ma anche in presenza di sostanze riducenti od avidissime di questo gas. 4° Che nelle acque del mare vive il Bathibio di Haechel a tali profondità (5 a 25 mila piedi), cui forse non giunge più ossigeno per diffusione e non può giungere la luce già **tat**ta assorbita a 1000 piedi, oltre i quali cessa infatti ogni vegetazione marina.

Venendo ora all'azione dei disinfettanti le cloache da germi tifosi, colerici ecc. (secondo la idea di Pettenkofer), vuolsi da Hoppe-Seyler, che il solfato di ferro agisca disinfettando nel senso, che precipita alcuni prodotti della putrefazione, come il solfido idrico e l'ammoniaca, e trae seco meccanicamente in questa precipitazione i vibrioni e le monadi, precisamente come furono da Brüche e da Cohnheim precipitati meccanicamente i fermenti pectico e pancreatico e come si precipita meccanicamente il fermento che intorbida il vino guasto. In liquidi putrescenti cessa ogni movimento di infusorii per l'aggiunta di  $\frac{1}{20}$  di solfato di ferro, senza che si possa però affermare se sieno spenti realmente, o se cangiando le condizioni non riacquistino per avventura la loro attività.

L'acido carbolico è pure buon disinfettante alla dose di  $4 \frac{1}{\sqrt{0}}$  cristallizzato e più sicuramente a quella di 2  $\frac{1}{\sqrt{0}}$ . A quest'ultima concentrazione devesi applicare sulle ferite, in quei casi, nei quali si abbia ragione di preferirlo al più opportuno permanganato di soda. Anche le vegetazioni difteriche si possono vincere od evitare ad  $1 \frac{1}{\sqrt{0}}$ , come però nelle sostanze putrescenti contiensi un corpo assai velenoso, così è sempre bene preferire in ogni caso per le ferite il 2  $\frac{1}{\sqrt{0}}$ .

Per la disinfezione dell'aria Hoppe-Seyler trova opportunissimo l'acido solforoso, da lui sperimentato applicabile ad impedire l'ammuffimento del pane, che vide molte volte così guasto nei trasporti militari dell'ultima guerra. Trovò che il pane ben fatto resiste per otto giorni nelle casse d'imballaggio senza guastarsi, mentro invece il pane inumidito vi ammuffa ben presto e della superficie giungono le spore e si sviluppano nella interna massa del pane. Bruciando invece prima dell'imballaggio in cassa della capacità di 1 metro cubico 14,3 a 28,6 grammi di solfo, per avere in questo ambiente da 1 a 2 vol. 0/0 di SO<sub>2</sub>, si preserva il pane di ogni ammuffimento superficiale e solo nell'interno trovasi qualche fungo, il cui sviluppo del resto non è a temersi se non quando la temperatura interna, per troppo breve cottura, non sia stata abbastanza elevata, per distruggervi ogni germe. Il sapore del pane non soffre menomamente da questo trattamento, che senza danno di utensili o di mobili può ripetersi per ogni ambiente, bruciando da 14,3 a 28,6 grammi di zolfo per ogni metro cubo di spazio.

## MOHR-Deduzione del rapporto calorifico dei gas a pressione e volume costante $\left(\frac{c}{c'}\right)$ dalla teoría termodinamica (i).

Supponiamo un chilogrammo di gas, alla temperatura di 0 gradi e alla pressione normale di 760mm. Il suo volume (specifico) sarà v, la pressione espressa in chilo-

(1) Pogg. Ann. vol. 142, pag. 477, 1871.



grammi per metro quadrato p. Si può riscaldarlo di 4 grado in due modi diversi. Mantenendo costante la pressione, il suo volume aumenta di una quantità— $u\alpha$ , ove  $\alpha$  rappresenta il coefficiente di dilatazione a pressione costante; in tal caso il calore a ciò necessario sarà c, e chiamasi il calore specifico a pressione costante. Oppure si può riscaldare il gas, aumentando la pressione in pari tempo, in modo che esso mantenga costante il volume; in tale caso il calore necessario è c', il calore specifico a volume costante ed è minore del primo.

Mayer di Heilbronn ha avuto il grande merito di aver riconosciuto la causa della differenza dei due calori specifici e di aver fondato con ciò la teoria dinamica del calore. Difatti nel primo caso il calore impiegato c serve a riscaldare il gas, e a dilatarlo respingendo indietro o superando la pressione atmosferica esterna; nel secondo caso c' non fa altro che riscaldarlo di un grado. La differenza c--c' ha servito quindi a operar un lavoro dinamico, il quale viene misurato dal peso p sollevato all'altezza corrispondente all'aumento di volume  $v\alpha$ , ed è quindi uguale al prodotto pv $\alpha$ . Il calore c--c' si è trasformato in lavoro dinamico pv $\alpha$ , per cui si ha

### c-c'=Apua

in cui A rappresenta il valore costante del calore corrispondente all'unità di lavoro, ossia l'equivalente termico del lavoro.

Questa è la celebre formola, mediante la quale Mayer ha calcolato per il primo il valore di A. Disgraziatamente in essa vi è la quantità c' che l'esperienza non ci ha finora fornito direttamente. La si determina soltanto indirettamente dalla velocità

del suono nei gas, la quale fornisce il valore di k $=\frac{c}{c'}$  e quindi, conoscendo c il

valore di c'.

Questa fu la via battuta da Mayer, il quale trovò così  $A=\frac{4}{365}$  chilogramme-

tri. Due anni dopo, nel 1844, senza conoscere il lavoro di Mayer, rimasto inavvertito a causa del suo linguaggio troppo breve, Holtzmann rifece il medesimo ragionamento

e trovò  $A = \frac{1}{374}$ . Ambedue queste cifre sono inesatte, perchè fondate su dati sperimen-

tali difettosi. Colla pubblicazione delle esattissime esperienze di Regnault sul peso di un litro d'aria, sulla dilatazione e sul calore specifico a pressione costante abbiamo ora dati migliori, e ponendo come si fa generalmente,

p=10333 chilogrammi, 
$$v=0.77327$$
 metri cubici  
c=0.23751,  $\frac{c}{c'}$  =1.411, c'=0.16833  
 $\alpha$ =0.00367

si ha  $A = \frac{1}{423,9}$  ossia  $\frac{1}{A} = 423,9$ 

La formola di Mayer e Holtzmann è una delle più importanti della teoria dinamica. Essa vale per gas perfetti, ove il disgregamento è compiuto, ossia ove le attrazioni molecolari non hanno più un'influenza sensibile, il che, salvo piccole cose, si verifica già per l'aria atmosferica. Essa, come abbiamo veduto, ha servito a calcolare l'equiva-

lente dinamico del valore  $\frac{1}{\Lambda}$  = 494 (in cifra intera, da molti adottata).

55

Ora Mohr rovescia il ragionamento, supponendo già conosciuto il valore di  $\frac{1}{4}$ , e

calcola invece dalla medesima formola c' e quindi  $\frac{c}{c'}$ , per il quale valore egli naturalmente trova il valore 1,411. In ciò, come si vede, non c'è nulla di nuovo. Il suo metodo avrebbe allora soltanto valore, quando per altra via si fosse trovato per  $\frac{1}{A}$  un

valore più esatto di quello qui sopra. Ma un esame un pò dettagliato dei lavori di Joule, Hirn ed altri non permette di attribuire ai risultati delle loro belle e difficilissime ricerche sperimentali un'esattezza maggiore di quella ottenuta col metodo di Mayer. Bisogna dunque concludere, che Mohr si aggira, senza avvedersene, in una specie di cerchio vizioso, perchè data un'equazione, si può sempre considerare una delle quantità come ignota e calcolarla in funzione delle altre. Ma con ciò non si acquista alcun dato veramente nuovo od anche più sicuro. Bl.

#### E. H. AMAGAT—Sulle variasioni del coefficiente di dilatasione dei gas (1).

Gay-Lussac stabili la legge, che per tutti i gas ed a qualunque pressione il coefficiente di dilatazione è = 0,00375. Questa cifra fu infirmata da Rudberg, e quasi simultaneamente da Magnus e Regnault, i quali arrivarono a risultati identici. Nel suo celebre lavoro sulla dilatazione dei gas, Regnault trovò pure, che ogni gas ha un coefficiente proprio, il quale va crescendo colla pressione, ed arrivò alla conclusione che la legge di Gay-Lussac doveva considerarsi come una legge limite, alla quale i gas si avvicinano tanto più, quanto più essi sono perfetti, ossia quanto più si avvicinano alla legge di Mariotte. Queste due leggi sono intimamente collegate insieme, e un gas non può seguire l'una, senza seguire anche l'altra; e il legame è tanto intimo, che è possibile in certi casi di dedurre l'una dall' altra senza ipotesi, come fu dimostrato dal sottoscritto in un lavoro (2), ove la compressibilità dell'aria e dell'acido carbonico a 100 gradi e la loro dilatazione a volume costante fu calcolata dalla compressibilità a 0 e dalla dilatatzione a varie pressioni.

Questo modo di vedere entra benissimo nelle idee della Termodinamica. Si considera come perfetto un gas, in cui per la grande distanza media delle molecole e per la grande forza viva del loi o movimento progressivo l'attrazione non esercita più un'influenza sensibile sul movimento progressivo, e il gas è tanto meno perfetto, quanto più quest'influenza si fa sentire. Esso diviene dunque più perfetto, quando lo si dilata e si riscalda; all'incontro meno perfetto, quando lo si comprime o si raffredda.

Amagat ha ora esaminato le variazioni del coefficiente di dilatazione dell'anidride solforosa e carbonica a varie temperature. Il metodo consiste nel riempire due palloni, possibilmente uguali, l'uno con aria, l'altro col gas voluto, e nel misurare con un metodo manometrico esatto la dilatazione di quest'ultimo, il pallone ad aria funzionando da termometro. Trovò che l'anidride solforosa ha un coefficiente di dilatazione, il quale diminuisce quaffio cresce la temperatura, essendo fra 0 e 10 uguale a 0,004220 e invece 0,003748 fra 225° e 250°, per le temperature intermedie avendo valori intermed1.

- (1) Archives de Genève, tomo 40, 15 aprile 1871.
- (2) Giornali di scienze nat. ed econ. I, 1865-Palermo.

Per l'acido carbonico egli ebbe fra 0° e 200° il valore 0,003704, e fra 0° e 250° un valore quasi identico, mentre Regnault trovò fra 0° e 100° il valore 0,003710.

Da queste cifre egli tira, quantunque con qualche riserva, la conclusione, che il coefficiente di dilatazione di un gas diminuisce pensì, quando cresce la temperatura e tende ad avvicinarsi ad un limite, ma questo limite sarebbe diverso per i diversi gas. Per l'anidride solforosa questo limite sarebbe 0,00374, per la carbonica forse 0,00369 numeri superiori a quello dell'arla, che nelle condizioni ordinarle è = 0,00367.

Questo risultato è molto importante. Una volta ammesso, esso obbligherebbe la Termodinamica ad introdurre nei suoi ragionamenti sulla costituzione fisica dei gas perfetti anche l'influenza della forma o della natura della molecola, il che complicherebbe assai quella t eoria e le toglierebbe uno dei suoi pregi principali. Avanti di accettare dunque un mutamento tanto radicale, conviene esaminare le d'altronde belle esperi enze di Amagat e vedere, se esse sono in questo punto convincenti.

Quanto all'acido carbonico questo studio è più facile. Facciamo osservare, che stando alla cifra di Amagat, si trova per la dilatazione fra  $400^{\circ}$  e  $200^{\circ}$  il coefficiente 0,003698, cifra già sensibilmente inferiore a 0,003710; e per poco che si alteri la cifra sperimentale, abbassando il coefficiente fra 0 e 200 da 0,003704 a 0,003700, il che è in ogni caso eptro i limiti degli erreri, la dilatazione fra  $400^{\circ}$  e  $200^{\circ}$  si trova ridotta a 0,003690; il che significa che l'acido carbonico fra  $400^{\circ}$  e  $200^{\circ}$  si trova ridotta a 0,003690; il che significa che l'acido carbonico fra  $400^{\circ}$  e  $200^{\circ}$ . E questo, anche numericamente, è conforme a ciò che si può dedurre dalla sua compressibilità ad alta temperatura. Non deve poi fare alcuna meraviglia, se riscaldando l'acido carbonico a 250°, Amagat non abbia trovato una cifra sensibilmente diversa. Egli misurava la dilatazione totale fra 0 e 250, e in ciò l'ultima porzione fra 200 e 250 non poteva esercitare sulle variazioni da costatarsi un'influenza ben marcata.

Quanto all'anidride solforosa, Amagat ha tracciato una curva, la quale accenna a farsi assintoto non all'asse delle ascisse (legge Gay-Lussac), ma bensì ad una linea parallela ad esso. Ma basta modificare pochissimo, ed entro i limiti degli errori; la sua curva, per arrivare alla conclusione, che anche questo gas si avvicina al medesimo limite, quantunque a temperatura assai più elevata.

Mantenendo du nque fermi i risultati sperimentali interessanti di Amagat, possiamo dire che essi non obbligano ad ammettere la sua conclusione, la qualé distrugge la legge di Gay-Lussac anche per il caso ideale dei gas perfetti, e che come d'altronde lo dice anche Amagat, conviene attendere ulteriori ricerche più numerose e sovratutto entro limiti di temperature assai più estesi, prima di abbandonare una legge, che è molto semplice e naturale. BLASERNA

### TH. PETEBSEN — Sulla costituzione dell'alizarina e della naftazarina (!).

**Biamo ora un sunto di questa memoria della quale a p. 283 abbiamo dato il solo** titolo. In essa il signor Petersen si sforza per vie lunghe e tortuose a dare delle formule di struttura per la alizarina e la naftazarina, a quel che pare senza accorgersi che i fatti sin ora conosciuti non offrono nessun criterio probabile per potere stabilire sulla struttura di questi corpi una ipotesi qualche poco fondata. Senza volere entrare nella discussione importantissima del valore che bisogna attribuire alle formole di struttura, di cui oggi si fa tanto abuso, ed alla teoria del concatenamento degli atomi, si può però sempre affermare che questi metodi grafici di rappresentare l'interna struttura dei composti chimici per tanto hanno ed avranno un modo valore perchè compendiano le trasformazioni dei diversi composti in conformità al modo tutto artificiale col quale la nostra mente si è abituata a considerarle; ma si

(1) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, IV, p. 301-308.

riducono ad una vana speculazione della fantasia quando invece di essere il risultato di fatti bene accertati, nel quale caso solo possono servire ad indagare nuove trasformazioni, si fanno precedere alle conoscenze dei fatti stessi, come mi sembra appunto che sia ora il caso. Infatti è facile comprendere come ogni formola che attualmente dar si possa per composti di natura tanto complicata come l'alizarina e la naftazarina, non possa essere altro che arbitraria, quando si pon mente che ancora non si è potuto determinare con certezza i posti che occupano (nel linguaggio delle presenti ipotesi) i residuj sostituenti nelle tre serie isomere dei derivati bisostituiti della benzina, e si pensa che in quest'ultimo caso sono conosciuti, per tutte e tre le serie, innumerevoli derivati ed innumerevoli trasformazioni in tutti i sensi, mentre che nel caso della alizarina e la naftazarina questo largo corredo sperimentale sinora è tuttaltro che cominciato. A me sembra coloro che si spingono troppo in questo campo di speculazioni senza essere accompagnati passo a passo dai fatti, rendono un cattivo servizio al completo svolgimento della teoria della chimica struttura.

In vista di queste considerazioni ci limiteremo per brevità a dare un cenno della sola parte sperimentale della memoria del signor Petersen.

L'autore insieme a Boettger, per l'azione dell'acido solforico concentrato sul binitroantrachinone ottenuto dall'ac ido antrachinondisolforico, aveva ottenuto una sostanza colorante violetta della composizione  $C_{14}H_8N_2O_4$ . Continuando lo studio di tale composto ha trovato che la sua soluzione alcool-eterea per l'azione dell'acido nitroso si trasforma in una sostanza della composizione  $C_{14}H_7NO_5$ , la quale si presenta in flocchi di colore dal'giallo al rosso oscuro, che si fondono facilmente in un liquido rosso bruno, e si sublimano ad alta temperatura in aghi ortorombici o in laminette splendenti di colore dal giallo al rosso giaciuto debole: tale sostanza è in solubile nell'acqua, solubile nell'alcool, l'etere, l'acido solforico e la potassa: fusa con la potassa dà alizarina. L'autore la cosidera come ossi-imido-diidrossil-antrachinone, mentre considera il composto  $C_{14}H_8N_2O_4$  ottenuto da lui insieme a Boettger come diimido idrossilantrachinone

C<sub>14</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)

Il dinitroantrachinone ottenuto da Fritsche trattando l'antracene con lacido nitrico, fuso con la potassa non da nè alizarina, nè acido crisofanico, ma una sostanza coi caratteri di un acido che è forse un isomero della alizarina. E. PATERNÒ.

# SOMMARIO DI GIORNALI

#### Annalen der Chemie und Pharmacie

t. CLVIII, fasc. di maggio 1871

AD. LIEBEN E A. ROSSI-Sull'alcoole butilico normale, p. 137. (Vedi Gaz. Chim. Ital. pag. 133).

PH. Zöller-Esame chimico d'un te dell'Imalaia, p. 180.

Come è noto non esiste che una sola specie di tè · Thea sinensis ·, e le differenze, che si osservano tra le varie sorti commerciali provengono dalle influenze del clima. del terreno, del modo di coltura, dall'età delle foglie e la preparazione che subiscono per essere trasformate in tè. A parità di condizioni le foglie più giovani danno il migliore tè.

Le ricerche antecedenti dell'autore sulle foglie del faggio gli hanno mostrato, che la cenere delle foglie varia di composizione colla loro età, in guisa che diminuisce nella cenere delle foglie vecchie l'acido fosforico e la potassa ed in cambio aumenta la proporzione della calce e della silice. Esaminando la cenere d'un tè di prima qualità, composto di foglie giovani e proveniente dall'Imalaia, l'autore vi constatava una forte proporzione d'acido fosforico (14,55 p. c.) e di potassa (39,22 p. c.) e relativamente poco di calce (4,24 p. c.) e silice (4,35 p. c.). Si potra quindi desumere la bontà d'una sorta di tè dall'analisi della sua cenere. Lo stesso tè ha pure fornito molto di materie estrattive e si mostrava ricco d'azoto (5,38 p. c.) e di teina. Vi si trovò inojtre un pò di teobromina.

A. CLAUS-Studi sugli acidi azosolforici, p. 194. (Conclusione della memoria, della guale abbiamo dato un breve sunto, Gaz. Chim. Ital. p. 383).

Facendo bollire con acqua il miscuglio di sali, detto A, si ottengono al raffreddamento

dei cristalli romboedrici di solfoazotinato potassico  $K_5N_2HS_4O_{14}$   $\begin{pmatrix} NH - N & OK \\ HI & I & O \\ (SO_3K)_3 & (SO_3K) \end{pmatrix}$ 

(solfoazotinato basico di Frémy), il quale è discretamente stabile.

Scaldato sopra 200° il sale si scompone; con acido solforico sviluppa NO; calcinato con calce sodata svolge una terza parte del suo azoto sotto forma d'ammoniaca secondo l'equazione.

 $3 K_5 HN_2 S_4 O_{14} + 9 KHO = 12 K_2 SO_4 + 3 H_2 O + 2 NH_3 + 2 N_2$ 

Trattando la soluzione di solfoazotinato potassico con agenti ossidanti (il perossido di piombo è il più conveniente) essa assume un colore bleu-violaceo e deposita

al raffreddamento dei cristalli gialli di ossisolfoazotinato potassico  $\binom{N_2O_2}{|I|I}_{(SO_3K)_4}$  secondo

 $l'equazione K_5HN_2S_4O_{14} + 0 = K_4N_2S_4O_{14} + KHO.$ 

L'ossisolfoazotinato potassico si scompone assai facilmente tanto in istato solido, quanto in soluzione acquosa, secondo l'equazione.

 $2K_4N_2S_4O_{14} + H_2O = 2 K_3NS_3O_{10} + 2KHSO_4 + N_2O$ 

II nuovo composto  $K_3NS_3O_{10} = \begin{pmatrix} NO \\ |I| \\ (SO_3K)_3 \end{pmatrix}$ ossiazotrisolfato potassico (metasolfoa-

zilinato potassico di Frémy) è facilmente solubile nell'acqua bollente e ne cristallizza in tavole rombiche contenenti una molecola d'acqua di cristallizzazione. Scaldato con calce sodata si scompone secondo l'equazione.

 $3 K_3 NS_3 O_{10} + 9 KH0 = 9 K_2 SO_4 + 3 H_2 O + NH_3 + N_2$ 

A. CLAUS-Scomposizione dell'acroleinammoniaca per la distillazione secca, p. 222. Baeyer avendo trovato, che la distillazione secca dell'acroleinammoniaca fornisce della picolina, l'autore ha ripreso le anteriori sue ricerche su quest'argomento, e conferma il risultato di Baeyer; solo crede, la picolina non essere il prodotto immediato di questa reazione; ma formarsi prima una altra base, la quale scomponendosi per la distillazione genera la picolina. Il detto corpo basico pare essere isomerico coll'acroleinammoniaca, oppure aver una composizione intermedia tra questa e la picolina  $C_{6}H_{7}N_{*}$ 

C. LIEBERMANN E O. KRETSCHMER-Sull'etere propargilico, p. 230.

Come è noto si può ottenere l'etere propargilico  $C_3H_3.0C_2H_5$  prima preparato per l'azione della potassa alcoolica sul tribromuro d'allile, anche dalla tricloridrina, dal bibromuro di propilene monoclorico e dal bibromuro di cloruro d'allile. Gli autori hanno trovato che lo stesso corpo si forma pure per l'azione della potassa alcoolica sulla diclorgicide  $C_3H_4Cl_2$  e sul bibromuro d'allilene  $C_3H_4Br_2$ , inoltre per quella dell'amalgama di sodio sul bibromuro 'dell'etere propargilico  $C_3H_3Br_2.0C_2H_5$ .

Per ottenere puro l'etere propargilico conviene trattare il prodotto grezzo distillato con nitrato d'agento e trasformare poscia mediante l'azione dell'ammoniaca, il precipitato cristallino, che si è formato, nel composto amorfo  $C_3H_2Ag.OC_2H_5$ , il quale distillato con acido solfor ico diluito fornisce l'etere propargilico puro. È un liquido d'odore penetrante, solubile nell'alcool, poco nell'acqua, bolle a 80°, si combina direttamente col bromo per dare  $C_8H_3Br_2.OC_2H_5$ . Col nitrato d'argento dà il già menzionato composto cristallino 2 ( $C_3H_2Ag.OC_2H_5$ ) + AgNO<sub>3</sub>; con soluzioni ammoniacali di cloruro d'argento o di cloruro ramoso dà

 $(C_3H_2Ag.OC_2H_5) + AgCl. o (C_3H_2.OC_2H_5)_2Cu_2.$ 

L'analogia col composto ramoso induce gli autori a raddoppiare anche la formola di quello argentico, considerandolo come

 $C_{3}H_{2}$ —Ag—Ag—C<sub>3</sub>H<sub>2</sub> I , ed ammettendovi l'argento bivalente.  $O_{1}C_{2}H_{5}$   $O_{2}H_{5}$ 

Ragionando indi sulla valenza probabile dell'argento gli autori si pronunciano in favore della sua bivalenza, ma nello stesso tempo credono, contrariamente all'opinione di Wislicenus, che convenga considerare i doppi sali come composti molecolari, altrimenti ove questi si volessero ritenere quali composti atomici si verrebbe condotto a considerare l'argento non come bivalente, ma come modo, e trivalente.

J. SCHREDER — Sull' acido ossipicrico (stifninico) p. 224. (Vedi Gaz. Chim. Ital. pag. 104).

H. HLASIWETZ-Sulla basicità degli acidi gluconico e lattonico p. 253.

Questi due acidi che si ottengono per l'azione dal cloro poi dell'ossido d'argento il primo dal glucosio, il secondo dal lattosio, sono bibasici secondo l'autore. Trattando i sali calcici monobasici dell'uno e dell'altro con latte di calce o con barite si ottengono i sali:

Gluconato di Calcio	Ca C6 H10 07
Gluconato di Bario	Ba C6 H10 07
Lattonato di Calcio	Ca Cg Hg Og
Lattonato di Bario	Ba C6 H8 O6
obine'llah aH anaimtiso	<i>(</i> )

nei quali Ca o Ba sostituisce H<sub>2</sub> dell'acido (1).

(1) Il solo fatto dell'esistenza dei sali sopradetti parmi non essere ancora una dimostrazione sufficiente per la bibasicità degli acidi gluconico e lattonico.

L'acido salicilico monobasico, ma contenente ancora un ossidrile fenolico, è anch'esso capace di controcambiare H<sub>2</sub> cantro Ba, quando il salicilato neutro vien trattato con barite.

Dippiù il glucosio e gli zuccheri in generale danno colle basi dei composti salini; quindi si intravede la possibilità che gli acidi gluconico e lattonico, i quali necessa-

434

E. ERLENMEYER-Sulla formazione d'un acido isetionico metilato, p. 969.

In modo simile come l'ossido d'etilene si combina col bisolfito potassico per dar dell'isetionato, così pure l'ossido di propilene vi si combina per dare il sale d'un acido isetionico metilato. L'autore si propone di comparare quest'acido con quello identico o isomerico, che si dovrà formare per l'azione del SO<sub>3</sub> sull'alcool isopropilico.

E. ERLENMEYER-Sull'acido sarcolattico, p. 262.

L'autore ha fatto alcune osservazioni che non si accordano con quelle fatte da altri chimici. Così il sarcolattato di zinco sarebbe molto meno solubile nell'alcool, di quel che indica Engelhardt; trai prodotti d'ossidazione dell'acido sarcolattico Erlenmeyer non ha potuto rinvenire l'acido malonico trovatovi da Dossios, e non ha trovato confermata nemmeno l'indicazione di Wislicenus, scindersi il sarcolattato di zinco con alcool in un sale cristallino poco solubile ed in un altro amorfo, che rimane in soluzione. Egli fa notare la proprietà del sarcolattato di zinco di formare coll'alcool soluzioni soprasature.

Le suddette osservazioni si possono forse conciliare con quelle di Dossios e di Wislicenus ammettendo che l'acido estratto dalla carne certe volte sia costituito da un miscuglio di due acidi (dei quali l'uno sarebbe col zinco un sale amorfo e fornirebbe all'ossidazione acido malonico) ed altre volte no. — In fine l'autore osserva, che la teoria ci lascia prevedere per l'acido lattico più casi d'isomeria oltre l'acido etilene —ed etilidene—lattico, ed anche senza ricorrere a formole multiple.

AD. LIEBEN.

#### Notisie di Chimica estratte dallo Anseiger der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien, 1871.

M. SCHAFFNER-Estrazione del tallio, p. 25.

La corrente d'aria, nella quale si arrostono le piriti nella fabbricazione dell'acido solforico, trascina seco una polvere, che costituisce un buon materiale per l'estrazione del tallio. Si tratta la detta polvere con acido solforico diluito e si precipita per l'aggiunta d'acido cloridrico il cloruro di tallio dalla soluzione. Trattando il cloruro un'altra volta con acido solforico e precipitandolo di nuovo coll'acido cloridrico si ottiene del cloruro di tallio discretamente puro.

Le piriti adoperate provenivano dalla miniera Sicilia a Meggen in Vestfalia.

I. WBIDL-Studii sull'estratto di carne di Liebig, p. 27.

L'autore vi ha trovato come uno dei componenti costanti un nuovo corpo azotato  $C_7H_8N_4O_8$ , il quale sta, a quanto pare, in intima relazione colla teobromina  $C_7H_8N_4O_3$  e caffeina  $C_8H_{40}N_4O_2$ .

LINNEMANN-Notizie sul pinacone, p. 34.

Trattando il pinacone con acido iodidrico gassoso si ottiene dell'ioduro d'isopropile ed un carburo d'idrogeno.

LINNEMANN E V. ZOTTA — Trasformazione del trimetilcarbinole in alcoole isobutilico, p. 69.

Il bromuro di butilene (del trimetilcarbinole) scaldato con acqua dà aldeide isobutilica, dalla quale si può ottenere l'alcool.

A. v. SCHRÖTTER-Sul diamante, p. 82.

L'autore conferma il fatto, che il diamante resta inalterato, quando viene esposto

riamente devono avere una costituzione analoga a quella degli zuccari, possono controcambiare più di un H contro metallo, anche se fossero monobasici, cioè se contenessero una sola volta il gruppo CO.0H. A. L.



anche per giorni interi alla più elevata temperatura, che si può produrre in fornelli. all'incontro annerisce, passando da carbonio cristallizzato allo stato di carbonio amorfo, quando nello stesso tempo si sottomette ad una azione chimica. L'autore combatte quindi l'opinione di Morren, giusta la quale il diamante durante la sua combustione non si trasformerebbe mai in carbonio amorfo.

Il peso specifico del diamante venne trovato in media 3,514.

F. SCHWACKHÖFER-Sulla formazione della fosforite, p. 106.,

L'autore dimostra, che le arnioni di fosforite, che nella Podolia russa si trovano in mezzo ad un argilloschisto siluriano, primitivamente erano costituite da carbonato calcico, il quale per l'azione delle acque cariche di composti estratti dall'argilloschisto (contenente fosfati) man mano si è trasformato in fosforite. Il carbonato calcico a sua posta deve la sua origine ad uno strato di marna del cretaceo (Kreidemergel), che ricuopre l'argilloschisto. L'acqua contenente acido carbonico ne aveva sciolto del carbonato calcico e poi, infiltratosi nello schisto, lo vi aveva deposto sotto forma di arnioni.

V. MONCKHOVEN-Sulla luce Drummond, p. 111.

L'autore descrive una nuova forma di cannelio, la cui posizione relativa al corpo riscaldato si può regolare con precisione. Come corpo refrattario si serve o d'un miscuglio di magnesia e carbonato di magnesia, che si impasta con acqua a modo del gesso, oppure meglio ancora del marmo bianco tagliato in paralellepipedi. Il marmo presenta sulla calce caustica il vantaggio di conservarsi inalterato e di essere sempre puro, mentre la calce del commercio spesso fonde al cannello per le impurezze, che contiene.

E. LINNEMANN-Azione del cloruro di calcio sulla glicerina, p. 110 e 117.

Si forma nella detta reazione oltre dell'acroleina, anche dell'acetone, aldeide propionica, alcool allilico e dei prodotti bollenti a temperatura elevata.

AD. LIEBEN.

#### **Chemisches** Centralblatt

#### 1871 — dal n. 20 al n. 24

#### Num. 20 (7 Maggio 1871)

V. MEYER; E. ADOR E V. MEYER-Intorno alla sintesi degli acidi aromatici ed intorno alla costituzione dei benzoli doppiamente sostituiti.

(Bericht. Chem. Ges. 111, 363; IV. 5; e Annal. Chem. Pharm. 156, 293). H. HÖHN ED E. REICHARDT-Sopra la giusquiamina.

(Annal. Chem. Pharm, 157, 98).

A. METZ-Analisi areometrica della birra (Pol. Centr. Blatt, XXV, 191).

J. W. THUDICHUM-Gli acidi acetico e formico avuti dall'orina dell'uomo.

Accennati i processi mediante i quali possono dall'orina aversi gli acidi predetti, si presenta con grande verosimiglianza il sospetto, ch'essi non sieno che prodotti di decomposizione; senza però che si possa additare le sostanze dalle quali prendano origine, od anco se non esistano sotto forma di sali. Aggiungendo all'orina fresca del latte di calce, e versando nel liquido feltrato del cloruro ferrico sino a tanto che continui a formarsi un precipitato, si ottiene un liquido fornito di quel colore rosso scuro che danno col cloruro di ferro i formiati, gli acetati, i benzoati ed i succinati. Solfocianuri non esistono, ma è però questa una reazione data anche dall'acido criptofanico. E siccome nell'orina trovasi dell'ammoniaca, potrebbe altresì originarsi col predetto cloruro un composto basico, il quale presentasse tale reazione; ed in vero assoggettando semplicemente alla distillazione dell'orina fresca, il liquido distillato si colora molto bene con alcune goccie di cloruro ferrico.

L'orina, la quale facciasi bollire con ben poco acido solforico, non prova decomposizione alcuna; l'acido, sino a tanto che vi sia urea, non dà formazione ad alcun solfato, senonchè a quello di ammoniaca; auche dopo fatto bollire per più ore un estratto di orina con acido solforico si ha l'acido ippurico che cristallizza inalterato, mentre in presenza di acidi liberi rimane scomposto nello spazio di mezz'ora. Coi prodotti della distillazione non passa nè anche punto di acido cloridrico; il quale si presenta soltanto, quando l'ebollizione abbia luogo con tale eccesso di acido solforico, che nello stesso tempo rimane carbonizzata la materia organica. L'autore medesimo, in presenza di questi fatti, è disposto ad ammettere che gli acidi acetico e formico, che gli diedero argomento a questo lavoro provengano dalla scomposizione di composti organici complessi. (Journ. chem. Soc. VIII, 400).

L. MIGNOT-Macchina per il ghiaccio.

(Pol. Journ. 199, 362).

#### Num. 21 (24 maggio).

C. WIEDEMANN—Processo perfezionato di Tissié Mothay per estrarre l'argento e l'oro dai minerali di rame sontenenti solfo ed arsenico. (Pol. Journ. 199, 395).

W. JAN1-Intorno alla determinazione volumetrica dell'acido fosforico colla soluzione di uranio.

Nella pratica di tali determinazioni è indubbiamente accaduto ad ognuno di notare. che sotto date circostanze succede un ritardo nella reazione col prussiato di potassa, così ch'essendo abituati a considerare la formazione momentanea del ferrocianuro di uranio quale indizio del termine dell'analisi, si è in molti casi costretti, per raggiungere questo fine, di oltrepassare la misura della soluzione di uranio per alcuni decimi di centimetro cubico. Abbandonando a sè stesso per qualche tempo il saggio della reazione, lo si vede aumentare considerevolmente d'intensità, in modo da notarsi l'apparire del coloramento bruno in quei casi stessi nei quali, per il ritardo nel manifestarsi della reazione, non potevasi ancora ammettere raggiunto il termine della precipitazione. Già il Neubauer indicò la presenza degli acetati quale causa del prefato ritardo, ed aggiunse inoltre che, ad ovviare l'inesattezza dei risultati dipendenti dal dubbio di cogliere bene alle volte il termine della reazione, è secondo lui necessario che, la relativa proporzione dei sali sciolti sia approssimativamente uguale. Mentre il Neubauer raccomandava CC. 5 di acetato di sodio, altri ne prendevano CC. 10, ed altri, con liquidi più acidi, anche CC. 20 = grammi 2, 0. Nei soprafosfati. nei quali poco acido libero è contenuto, per chi abbia sufficiente esercizio in questi saggi, l'errore possibile può essere piccolo; ma la cosa andrebbe ben altrimenti nella determinazione dell'acido fosforico insolubile, dove trattasi di maggiori quantità ignote di acido, che esercitano l'azione loro decomponente sopra una indeterminata grande quantità di acetato di sodio.

È dietro tali considerazioni che l'autore si propose di assoggettare ad una più accurata ricerca alcuni fra que' sali che più generalmente incontransi nel fatto di questo processo volumetrico, e precisamente trascelse l'acetato di sodio ed ammonio, come quello che in modo particolare esiste nel caso che vi abbia poro acido libero, ed il cloruro ammonico non che il nitrato di ammonio, siccome quelli che prendono origine nel neutralizzare l'acido libero.

Da particolari sperimenti instituiti ne verrebbe che, quando non avesse avuto luogo alcun inconveniente, per la determinazione di 0.082 gr.  $PO_5$ , si sarebbero resi necessarii CC. 13,6 di soluzione di uranio. Ed infatti CC. 10 della soluzione di acido fosforico, senza alcuna altra aggiunta, richiedevano appunto CC. 13,6 della detta soluzione. Na siccome gli acetati sottoposti all'esperimento si erano ottenuti da soda ed ammoniaca normali neutralizzate coll'acido acetico, così ne veniva necessariamente l'altra ricerca, di constatare cioè se l'acido acetico libero non reagisca per se stesso nell'atto del saggio volumetrico. L'acido acetico puro, che a tale scopo s'impiegò, conteneva CC. 43,2 di acido idrato (CC. 2=CC.13,6 di soluzione normale di soda) in centim. cubici cento.

Instituite pertanto le relative indagini, risultò che effettivamente l'acido acetico libero influisce nell'esperimento, sciogliendo piccole quantità di fosfato di uranio; l'influenza sua trovasi molto diminuita, quando abbia a trovarsi sotto un certo grado di allungamento. Queste ed altre osservazioni conducono alla dimostrazione, che nel liquido da sottoporre all'analisi la quantità dell'acido solforico libero abbia ad essere la più piccola possibile, e per raggiungere questo scopo il Jani consiglia di far cadere, per mezzo di una pipetta, l'acido acetico a goccia nel liquido alcalino, sino a tanto che un pezzetto di carta azzurra di tornasole, che previamente vi fu immersa, assuma una manifesta tinta rossa.

In quanto poi all'azione dei sali più sopra citati, egli venne dalle fatte ricerche alla conseguenza che il nitrato ed il cloruro di ammonio non influiscono punto sul procedimento del saggio, ma bensì gli acetati, e più notevolmente dello stesso acidò acetico. Accenna quindi a que' dettagli pratici che valgano a condurre al minimo le cause di errore. Vi aggiunge alcune determinazioni comparative atte a mettere in rilievo l'accordo fra i risultati del metodo volumetrico e quelli dell'analisi alla bilancia. E termina con alcuni sperimenti diretti a constatare il modo di comportarsi dell'acido fosforico del fosfato di ferro o di alluminio (frequente p. e. ad aversi nelle analisi dei concimi artificiali) in presenza della soluzione di uranio impiegata nelle prefate analisi volumetriche.

TEODORO PETERSEN-Sopra il nitro-cloro-fenolo.

(Ber. chem. Gesellsch. III, 850).

Intorno all'azione delle soluzioni ammoniacali di cobalto sul ferrocianuro di potassio. (Zeilschr. anal. Chem. 1X, 231).

Sulla colla di amido, con ioduro di potassio e solfato di rame, in presenza dei cianuri, cloruri, bromuri, fluoruri, e del perossido d'idrogeno. (Zeitschr. anal. Chem. IX, 212).

SCHÖNN-Sopra l'uso della tintura di guajaco qual reagente.

Trattandosi che la tintura di guajaco trovò applicazione qual reagente dell'acido prussico, dell'acido cromico e dell'ozono, non sono senza interesse i fatti che qui riferiamo, giacche essi dimostrano con quanta cautela debba essa impiegarsi. Il fatto che la carta di guajaco, umettata con soluzione diluita di solfato di rame, si rende azzurra in un'aria che contenga ammoniaca, avea già dimostrato come non potesse più accettarsi l'asserzione del Vogel relativa all'esistenza dell'acido prussico nel fumo del tabacco, da lui constatata con questo mezzo. Ma ora il Schönn, riguardo alla stessa dimostrazione dell'acido cromico colla tintura predetta fa notare come, trovandosi presente acido solforico, si abbia il coloramento azzurro anche col cloruro di ferro, col ferrocianuro di potassio, col cloruro d'oro, col permanganato di potassio, coll'acido molibdico, col nitrato e col nitrito di potassio. Agisce inoltre al modo medesimo l'ossigeno in qualunque modo avesse ad essere svoito, non che quelle altre sostanze che si conoscono guali ossidanti della resina di guajaco.

Ed a questi trovasi dall'autore aggiunta una serie di più altri corpi, l'antimoniato, cioè, di potassio, il carbonato di bario, l'acetato di piombo, il cloruro di calcio, il cloruro di manganese, il nitroferrocianuro di rame, il nitrato mercurioso, le soluzioni concentrate di solfocianuro di sodio. Si sa inoltre che le soluzioni dei sali di rame rendono azzurra la tintura di guajaco, anche quando sieno grandemente diluite; ed il cloruro di rame poi palesa guest'azione anche al maggior grado di allungamento. Ora adoperando una soluzione di solfato di rame talmente diluita che per sè stessa non palesi più reazione alcuna, il fenomeno manifestasi tosto ben palese, quando si avesse ad aggiungervi cloruro ammonico, cloruro di bario, bromuro di ammonio, ioduro di potassio, cianuro di potassio, e fluoruro di ammonio.

(Zeitschr. anal. Chem. IX, 231).

RANSOMB-Nuova pietra artificiale.-(Vedi Gaz. Chim. p. 162, 331).

(Pol. Journ. 199, 409).

ARTUS-Patina di guttaperca con glicerina, senza acido. (Pol. Journ. 199, 516). PARENT – Applicazione dell'acido tannico nel conservare i vini.

Alcuni vini, nei quali erasi constatata la presenza di esseri vegetabili microcsropici, trattati che furono col tannino non ne palesavano più traccia alcuna dopo alcune settimane; mentre un'altra quantità dello stesso vino, chiarificato invece colla sola albumina, li manifestò aumentati in un modo straordinario. Ciò è in piena armonia coll'osservazione fatta dal Hager parecchi anni addietro sulla morte cui soggiacevano gli esseri microscopici nell'acqua quando vi si aggiungesse piccola quantità di soluzione di tannino, così che partì egli allora da questi principi per istabilire un modo di disinfezione deil'acqua potabile. (Polyt. Centr. Blatt. XXV. 469).

## Num. 22 (31 maggio)

CARLO PETERSEN — Influenza della marna nella formazione degli acidi carbonico e nitrico nelle terre. (Landw. Vers. XIII. 155).

STOHMANN, R. FRÜHLING ED A. ROST — Intorno alle tramutazioni delle sostanze proteiche nel corpo dei ruminanti. (Landw. Vers. St. XII. 396).

W. HENNEBERG, L. SCHULZE, N. MAERKER ED L. BUSSE — Studii intorno ai processi di nutrizione instituiti sopra alcune pecore. (Landw. Vers. St. XII. 461).

E. A. VAN DER BURG. - Determinazione quantitativa degli alcaloidi della China.

L'autore avea pubblicato sino dall'anno 1865 un lavoro sopra gli alcaloidi della China, nel quale erasi anche occupato dei metodi del De Vrij e del Robourdin il primo dei quali estendevasi alla quantitativa separazione delle singole basi, mentre il secondo stringevasi ad una determinazione collettiva. L'esame critico cui il Van der Burg sottopose ambedue i metodi prefati dimostrò che non conseguivasi da essi quei risultati ch'erano a desiderare. Dopo ciò il De Vrij recò alcune modificazioni al proprio processo, ed ora il nostro autore, coll'attuale suo lavoro, instituisce una nuova serie di numerose ricerche dirette a constatare il valore dei predetti metodi analitici. Ecco quali sopo le conclusioni alle quali si trovò egli condotto.

Lo stesso metodo modificato di De Vrij per la determinazione complessiva delle basi contenute nella corteccia di china non somministra che i 2/3 all'incirca degli alcaloldi realmente contenutivi. Allora soltanto quando il liquido acquoso alcalino, dal quale gli alcaloidi furono precipitati, si faccia di agitarlo con etere e di prolungarne sufficientemente il trattamento coll'acido cloridrico allungato, si può sperare di conseguirne risultati suddisfacenti. Nello stato attuale della scienza, continua egli, non sarebbe possibile questa separazione dei predetti alcaloidi, giacchè potrebbero non ottenersi risultati approssimatiyamente esatti, anche quando si assoggettasse al lavoro almeno i grammo del miscuglio degli alcaloidi. Non vi sarebbero che alcuni casi nei quali si potesse accordare un valore alla determinazione delle basi solubili in un dato volume di etere e di fresco precipitate; e non si potrebbe assolutamente accordare fiducia alcuna a quei risultati coi quali si volesse rappresentare la composizione delle corteccie di china sino a fermare il 1/1000 per cento della chinina, della cinconina e della chinidina. L'autore termina finalmente col dichiarare che il motivo principale delle differenze che s'incontrano nelle analisi dovute ad autori diversi è da ricercarsi nel differente metodo dai medesimi tenuto.

Essendosi poi pubblicato dal Hager un suo speciale processo sopra questo stesso argomento, il Van der Burg non ommise di prenderlo in considerazione, e dalle in dagini sue viene a dichiarare che neppur questo presenta risultati sicuri, essendovi una parte di basi che non passa in soluzione, e trovandosi inoltre dall'acido picrico precipitate altre sostanze non appartenenti agli alcaloi.li, coi quali vanno poi a trovarsi calcolate. (Zeitschr. anal. Chem. IX, 179 e 305).

C. RUMP — Sopra il rame esistente nel ferrum pulveratum delle farmacie. (Wittst, Vrtljschr. XX. 246).

(comunicato dall'autore).

SCHERING — Sopra il ferro ridotto dall'idrogeno. F. G. RADEMAKER — Solfocarbolato di chinina.

È ottenuto in belli cristalli saturando con carbonato di piombo l'acido sorfocarbolico greggio e facendo cristallizzare il sale formatosi. Questo viene poi decomposto mediante il solfato di chin na, e la soluzione feltrata si mette ad evaporare. Il residuo si scioglie di nuovo in un miscuglio di tre parti di acqua ed una di alcole, e si abbandona poi ad una lenta evaporazione, la quale dà dopo uno o due mesi dei magnifici prismi di sale puro. (Amer. J. Pharm. XLII, 506).

Intorno al metodo del Bouvier per iscoprire l'alcole amilico nello spirito di vino.

Egli colloca in un tubo abbastanza lungo, contenente lo spirito di vino da saggiare, alcuni pezzetti di joduro di potassio, ed agita lievemente. Quando esistesse in esso 1/2od anche 1 per ceuto di alcole amilico, si origina in pochi minuti un manifesto coloramento giallo chiaro, che anzi può essere colto auche quando non ne fosse che 1/5per cento. Ora il Boettger osserva che una reazione si palesa ben prontamente collo scaldamento; ma soggiunge poi ch'essa non è dovuta all'alcoole amilico ma bensi ad un acido che agisce scomponendo, il joduro. L'alcole amilico per se stesso non decompone punto, sotto la stessa ebollizione, il joduro di potassjo.

(Polyt. Notizbt. XX, 410).

HBLLMANN — Notizie relative all'industria del sale nella Lorena.

(Polit. Journ. 199, 510).

SCHERING - Sul coloramento in giallo del sapone di toilette.

(Comunicato dall'autore).

#### Num 23 (7 giugno)

S. M. JÖRGENSEN – Sopra alcuni perioduri.

E un lungo lavoro che occupa per se solo questa puntata del giornale, e la cui continuazione è annunciata in una dei numeri successivi.

#### Num. 24 (14 giugno)

PETERSEN E BAEHR-PREDARI — Intorno ai fenoli sostituiti. Ved. Gazz. chim. p. 184. (Ann. Chem. u. Pharm. 157, 121).

HAGER — Ricerca dell'arsenico, dell'antimonio, del fosforo, e degli acidi fosforoso e solforoso.

il processo consiste nel collocare in un vase la materia allungata con acqua e con acido solforico diluito, aggiungendovi un pezzetto di zinco puro, nell'atto che il vase viene chiuso con un sovero, nel quale siasi praticata una fessura cosi da potervi adattare una o più listerelle sottili di pergamena vegetale, rispettivamente umettate con soluzione di nitrato d'argento, di solfato di rame di acetato di piombo. In tutti quei casi, nei quali sotto le condizioni dell'esperimento abbiano a svolgersi gl'idruri dei mentovati elementi, lo si riconosce per l'annerimento delle listerelle, il quale ordinariamente ha luogo dopo pochi minuti. Il nitrato d'argento si palesa il più sensibile. Per riconoscere poi i singoli corpi, pongonsi a macerare le listerelle in una soluzione di cianuro di potassio. Se in allora l'annerimento sparisce immediatamente la reazione era dovuta all'idrogeno solforato; lo sarà invece all'idruro di fosforo o di antimonio, quando svanisca solo poco a poco, e più prontamente sotto un mite scaldamento; ed a quello poi di arsenico allorquando la tinta non faccia che sbiadire o



farsi bruna; senza scomparire del tutto, anche sotto lo scaldamento (60°C.). Se pol un altro pezzo della carta annerita si riscalda lievemenne in una soluzione di sublimato corrosivo, il solo annerimento dovuto all'idrogeno solforato sarà quello che si manterrà. L'idrogeno fosforato non rende nero il nitrato d'argento nè l'acetato di piombo, ma bensì il solfato di rame. L'antimoniato e l'arseniurato non tingono il sale d'argento e di rame, e colorano invece quello di piombo. Il solforato agisce sopra tutti e tre i prefati sali metallici. (N. Jahrb. Pharm. XXXV, 92).

La fabbricazione dello zucchero nel Zollverein.

(Polyt. Journ. 199, 515). G. Bizlo

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.

## Anno IV, 1871-Fascicolo 9º e 10º.

145. FR. Nohn-Ofservazioni sulla comunicazione del sig. Clausius, p. 485.

L'autore risponde a Clausius, il quale aveva rivendicato a se il merito di aver dimostrato colla teoria dinamica, che i gas più leggieri conducono meglio il calore (1).

Egli sostiene che la dimostrazione di Clausius non è punto convincente, il che non ci pare punto vero, quando si legge con attenzione la grande memoria di Clausius. La dimostrazione di Nohr pare più netta, solo perchè egli vede un lato solo della questione e non vuol persuadersi che il problema è assai più complicato e non può essere tradotto teoreticamente in cifre, perchè mancano parecchi dati sperimentali, di cui bisogna assolutamente tener conto.

L'autore approfitta dell'occasione per fare una critica assai poco benevola dei lavori di Clausius, il che, a nostro parere, non turberà i sonni dell'illustre fisico di Bonna. Egli cita infine alcune parole, da lui scritte nel 1837, nelle quali è espressa l'idea che il calore sia movimento e che nei gas le particelle vibrano fortemente, in modo che pajono respingersi continuamente. Egli vede in ciò il germe delle idee moderne sulla costituzione dei gas, e dice che, volendo, potrebbe reclamare la priorità. Dobbiamo osservare, che siffatte idee sono state espresse da molti. Non vogliamo ricorrere nè a Lucrezio nè a Bacone: ci basta citare D. Bernouilli e H. Davy, i quali hanno espresso simili idee molto più chiaramente e molto prima di lui. Il merito di Krönig e Clausius consiste nell'averle sviluppate nettamente, e di averle fatte entrare nel dominio scientifico. Bl.

146. FR. MOHR—Determinazione del rapporto calorifico dei gas, a volume e pressione costante col mezzo della termodinamica, p. 490.

L'autore riproduce qui con piccolissime varianti il ragionamento, di cui abbiamo parlato a lungo sopra a pag. 428.

147. FR. MOHR-La teoria della molecola, p. 491.

L'autore esamina la legge di Avogadro e non la trova punto fondata. Questa legge falsamente ammessa, ha obbligato secondo l'autore la chimica moderna ad una quantità di ipotesi non giustificate. Rispondendo a L. Meyer, egli riassume le sue obbiezioni così:

1) Essa obbliga a distinguere tra molecola e atomo.

2) Quando il volume del composto è uguale alla somma dei volumi componenti oppure si riduce da tre a due, il peso molecolare non è uguale alla somma dei componenti, ma soltanto alla metà, e il numero delle molecole è il doppio di quello dell'elemento.

1

(1) Vedi Gaz. Chim. 1, p. 71.

3) La riunione di due atomi uguali in una molecola non ha alcun fondamento fisico, tanto più che la molecola formandosi da atomi non perde nè acquista movimento.

4) Non si comprende perchè debhano riunirsi due e non più atomi in una molecola.

5) Non si comprende perchè le molecole, riscaldate, non debbano scindersi.

6) L'unione di due atomi in molecola dovrebbe farsi senza sviluppo di calore, e per ciò non abbiamo alcuna analogia.

7) Bisogna allora ammettere la molecola anche per quei corpi, che non si conoscono allo stato di vapore.

8) Fosforo e arsenico formano un'eccezione inconcepibile, essendo i loro vapori ad alta temperatura 62 e 150 invece che 31 e 75 volte più pesanti di un volume d'idrogeno alla stessa temperatura.

9) Per lo zolfo bisogna ammettere che la molecola, ad alta temperatura. si scinde in tre, cosa che gli pare affatto arbitraria.

10) Il solo mercurio non dovrebbe aver molecole.

11) Bisogna ammettere molecole composte di 1, 2, 4 e 6 atomi, gettando così sulla molecola tutti gli inconvenienti, che si sperimentavano prima sui volumi.

L'autore trova che tutto ciò è molto arbitrario e complicato. Egli rimprovera alla chimica moderna di non tener conto dei calori di combustione, oppugna la supposizione di Kopp, che esso calore sia costante per l'unità di peso e sostiene invece che esso diminuisce quando cresce il punto di ebollizione, specialmente negli alcooli.

Egli conchiude che tutto ciò deriva dall'aver voluto estendere troppo in là la legge di Avogadro. Come la legge di Dulong e Petit, vale per i corpi semplici, bisogna an che restringere quella di Avogadro ai soli corpi semplici, per i quali essa ha un'alto grado di probabilità. Allora, secondo l'autore, cade l'idea della molecola e con essa tutte le ipotesi inutili, che la chimica moderna ha affastellato (1). Bl.

148. C. GRAEBE-Sulla determinazione del luogo nelle sostanze aromatiche, p. 501. 149. A. CLAUS-Sugli acidi azosolforici, p. 504.

Aggiungendo ad una soluzione neutra di nitrito potassico dell'acido solforoso in soluzione alcoolica si precipita un miscuglio di nitrito potassico e di un sale della formola SO<sub>2</sub>.NO<sub>2</sub>K; quest'ultimo composto, che l'autore studierà in seguito esattamente, deve considerarsi come il prodotto immediato dell'azione dell'acido solforoso sul nitrito potassico, mentre i composti azosolforici precedentemente descritti sono i prodotti di una trasformazione ulteriore.

(1) Il sig. Mohr vuol tornare al primo periodo di Berzelius quando questi credeva che volumi eguali dei corpi semplici allo stato gassoso contengono egual numero di atomi (vedi pag. 301); ignorando o dimenticando che tale opinione nacque e durò nella mente del chimico svedese prima che fossero scoverte le densilà gassose del fosforo e dell'arsenico. (Vedi pag. 310). Ammette forse il Mohr nell'idrogeno arsenicale e nel fosforato numeri d'atomi diversi che nell'ammoniaca ? E se rappresenta questi tre composti analoghi colle formule AsH3, PhH3, AzH3 come spiega che il volume dell'arsenico e quello del fosforo combinato a tre volumi d'idrogeno non è eguale a quello dell'azoto combinato alla stessa quantità d'idrogeno? Se la carerà forse dicendo che il fosforo e l'arsenico fanno una eccezione alla regola? Come spiegherà Mohr il fatto di due densità diverse dello stesso corpo semplice, p. es. dell'ossigeno e dell'ozono? Come spiegherà i rapporti semplici trai volumi dei composti con quelli dei componenti? Ma di queste cose abbiamo abbastanza ragionato nelle Considerazioni sulla teoria atomica e nel seguito di tale memoria i lettori del nostro giornale troveranno abbastanza argomenti da opporre a questi strani tentativi fatti da Mohr di ricondurre la scienza più di mezzo secolo indietro.

Digitized by Google

150. TH. ZINCKE-Sopra una nuova serie d'idrocarburi aromatici; seconda memoria, p. 509. (Vedi Gazz. Chim. p. 283).

L'idrocarburo  $C_{13}H_{12}$  (benzilbenzina, o difenilmetane) fornisce all'ossidazione benzofenone fusibile a 26-26°,5 e bollente a 300°, identico a quello che si ottiene per la distillazione del benzoato calcico.

Il benziltoluene  $C_{14}H_{14}$  dà principalmente un acido  $C_{14}H_{10}O_3$  che l'autore chiama benzoilbenzoico scrivendone la formola di struttura  $C_6H_5-CO-C_6H_4-CO_2H$ . Quest'acido è quasi insolubile nell'acqua fredda, si scioglie un poco nella calda, e molto bene nell'acido acetico dal quale cristallizza in aghi, dall'alcool e dal cloroformio si depone in fogliuzze splendenti; si fonde a 194 195° e si sublima. Il sale di bario  $(C_{14}H_9O_3)_2Ba+H_2O$  e quello di calcio  $(C_{14}H_9O_3)_2Ca+2H_2O$  sono solubili e cristallizzabili; quello di argento è anidro.

L'acido benzoilbenzoico si somma all'idrogeno nascente (sviluppato da Zn e HCl), come tutti gli acidi acetonici, e dà *l'acido benzidrilbenzoico*  $C_6H_5$ .CH.OH. $C_6H_4$ .CO<sub>2</sub>H, fusibile a 164-165° e solubile nell'alcool e l'etere. Questo nuovo acido è molto simile in alcune sue proprietà al suo isomero, l'acido benzilico; ma l'autore si è accertato che non vi è identità con uno studio esatto dei due acidi liberi e dei loro sali.

L'acido benzidrilbenzoico scal·lato a  $150^{\circ}$  con l'acido iodidrico si trasforma in un altro acido C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO<sub>2</sub>H, che si ottiene pure come prodotto secondario nel· l'ossidazione del benziltoluene, e che l'autore chiama benzilbenzoico: quest'ultimo si fonde a 154- $155^{\circ}$ , ed è isomero all'acido difenilacetico ottenuto da Jena per la riduzione del benzilico.

Infine nell'ossidazione del benziltoluene si forma pure una sostanza oleosa bollente a 307-312°, che per un'ossidazione ulteriore si trasforma in acido benzoilbenzoico; la sua formola è  $C_6H_5$ -CO.C $_6H_4$ .CH3.

151. W. LOUGUININE—Sopra l'azione dei sodio sui due bromotolueni isomeri, p. 514. Questa memoria si trova pubblicata per esteso a p. 398. Però l'autore crede ora probàbile, dietro il lavoro di Zincke, di cui abbiamo dato a p. 358 il sunto, che la sostanza fusibile a 117-119° ch' egli aveva considerato come stilbene non sia altro che il paraditolile puro.

152. C. BENDER-Sull'acido acetonsolforico, p. 517.

L'autore aveva mostrato (Zeitschrift für Chemie, 1870, p. 162) che scaldando il bicloroacetone col solfito potassico si formava acetonsolfato potassico  $C_3H_5SO_4K$  probabilmente per le seguenti equazioni :

> $C_{3}H_{4}Cl_{2}O + KSO_{3}K + H_{2}O = C_{3}H_{5}ClO + HCl + SO_{4}K_{2}$  $C_{3}H_{5}ClO + KSO_{3}K = C_{3}H_{5}SO_{4}K + KCl.$

In questa memoria si occupa dello studio dei sali di bario, piombo e rame di questo acido, i quali sono cristallizzati: l'acido libero ottenuto scomponendo il sale piombico con l'idrogeno solforato forma uno sciroppo denso e scolorito.

L'acetonsolfato potassico distillato con cianuro potassico da una sostanza ben cristallizzata solubile nell'acqua ed insolubile nell'alcool e l'etere, che dietro la determinazione dell'azoto sembra essere  $CH_3.CO.CH_2CN$ .

153. K. VIERORDT-Analisi spettrale quantitativa, p. 519.

134. G. E. NOORB-Comunicazione preliminare sull'elettrolisi dei derivati sostituiti dell'acido acetico, p. 519.

Per l'elettrolisi del cianacetato potassico puro in soluzione concentrata, si ottiene insieme ad altri prodotti ancora non studiati, del cianuro di etilene, la cui formazione, che corrispondente perfettamente alla formazione del dimetile per l'elettrolisi dell'acetato potassico, può rappresentarsi con l'equazione

$$\begin{array}{c} CH_{2}CN \\ 2 \\ COOH \end{array} + H_{2}O = \begin{array}{c} CH_{2}CN \\ 1 \\ CH_{2}CN \end{array} + 2CO_{2} + H_{2}O + H_{2}. \end{array}$$

155. PIETRO GRIESS-Notizia sopra gli acidi jodobenzoici isomeri, p. 521.

L'autore già da 5 anni aveva ottenuto l'acido jodosalilico per l'azione HJ sul solfato dell'acido diazosalicilico (dall'antranilico); cristallizza in aghi bianchi, che si sublimano facilmente; si fonde a 152°.

L'acido jodobenzoico ottenuto dall'azione di HJ sull'acido diazobenzoamidobenzoico si fonde a 183°.

Infine l'acido jododracilico (parajadobenzoico) può ottenersi dal diazodracilico per l'azione di HJ, ed è identico a quello preparato da Körner per l'ossidazione del jodotoluene (Jahresbericht 1867, p. 663).

156. O. MEISTER-Corrispondenza di Zuriyo del 16 maggio, p. 522.

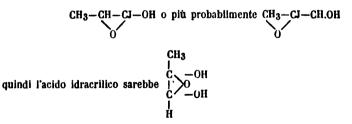
Wislicenus: Sopra la costituzione dell'acido idracrilico e sugli acidi lattici isomeri.

Oltre all'acido lattico di fermentazione CH<sub>3</sub>-CH.OH-COOH ed all'acido etilenlattico CH<sub>2</sub>OH.CH<sub>2</sub>.COOH esistono altri due isomeri, cioè l'acido lattico dei muscoli attivo e l'acido idracrilico, col quale ultimo nome Wislicenus chiama l'acido lattico che si forma dall'acido jodopropionico dalla glicerina; esso secondo sue esperienze si distingue dall'acido etilenlattico sintetico, perchè il sale zincico di quest'ultimo non cristallizza, mentre il sale di zinco dell'acido idracrilico può aversi cristallizzato (V. Berichte III, p. 808), ed inoltre perchè l'acido idracrilico forma un sale doppio di calcio e zinco poco solubile (Heintz), e scaldato con l'acido jodidrico fornisce acido jodopropionico dalla glicerina, mentre l'acido etilenlattico sintetico non fa nulla di tutto ciò.

Wislicenus dà come ipotesi una formola di struttura per l'acido idracrilico. Accettando la formola  $CH_3-CII=CH-CO.OH$ , data da Kekulé per l'acido crotonico e partendo dal fatto che l'acido crotonico si ottiene dal cianuro di allile, scrive quella dell'alcool allilico  $CH_3-CH=CH.OH$ , e conseguentemente rappresenta l'acroleina e l'acido acrilico con le formole grafiche



Ma poichè l'acido acrilico (sla quello proveniente dall'acroleina che dell'acido jodoproplonico o dall'acido idracrilico) si somina ad HJ per formare acido jodopropionico dalla glicerina, così all'ultimo bisogna attribuire la formola:



In quanto all'acido lattico attivo è possibile che fra queste formole di struttura, le quali danno solo il collegamento degli atomi costituenti la molecola, possano esistere ancora più casi di diversità nella relativa disposizione volumetrica degli atomi, e probabilmente la diversità fra l'acido otticamento attico e l'acido etilidenlattico ordinario dipende da una tale geometrica isomeria.

Wislicenus: Azione delle polvere di rame e di argento sul cloruro di acetile. L'autore, in parte insieme a Ponomareff, ha fatto su questa via numerose esperienze senza riuscire ad ottenere il diacetile.

-Digitized by Google

F. Ur e c h cercando di preparare acido  $\alpha$ ossisobutirico facendo passare una lenta corrente di HCl nell'acetone con cianuro potassico, ottenne un corpo cristallizzato in aghi sottili splendenti, fusibile a 435° e sublimabile, della composizione di 2 molecole di acetone e di una di acido cianidrico, il quale con l'acido cloridrico si scinde in cloruro ammonico, acetone e di acido acetonico.

Weith ha trovato che il composto descritto nei libri col nome di cianuro di stricnina non esiste.

Merz e Weith: Sulla tianilina e la tiotoluidina. (Vedi Gazz. chim. p. 357).

V. Wartha: Contribuzioni alla teoria della colorazione col rosso d'Adrianopoli.

V. Wartha: *Metodo per iscoprire piccole quantità di solfo*, p. es. nel gaz illuminante. Si fa una perla di soda in un filo di platino sottile e si espone al lembo della flamma; i solfati e solfiti prodotti sono portati quindi nella flamma luminosa ove sono ridotti in solfuro sodico; si pone poi la perla in un piattello di porcellana e vi si versa una goccia di una soluzione di nitroprussiato sodico: la reazione è 50 più sensibile di quella sulla lamina di argento.

157. R. GERSTL-Corrispondenza di Londra del 3 giugno.

R. J. Friswell: Sopra un nuovo sale doppio del platino.

Dr. Armstrong: Sopra l'azione dell'acido nitrico sull'acido diclorosolfofenico. Dr. Armstrong: Sopra un nuovo dinitrofenol.

A. Schranf: Sul vanadato piombico-vanadico e sopra un nuovo minerale di Leadhills (Scozia).

Berthelot: Sulle variazioni di volume e di pressione che hanno luogo per le chimiche combinazioni.

158. Brevetti per la Gran-Brettagna e l'Irlanda, p. 533.

139. H. LUDWIG — Sulla densità degli elementi comparata alla densità dei loro ossidi, p. 538.

Già da gran tempo era stato osservato che alcuni metalli, come quelli alcalini ed alcalino terrosi, possedevano un peso specifico sotto 5,0, minore di quello dei loro ossidi, mentre gli altri metalli avevano un peso specifico sopra 5,0, maggiore sempre di quello degli ossidi corrispondenti; e da ciò era nata la distinzione dei metalli in *leggieri* ed in *pesanti*.

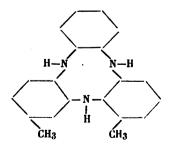
L'autore estende questa classificazione a tutti gli elementi, facendo di essi due categorie, le quali presentano alcune altre analogie di caratteri, cioè una degli elementi leggieri, l'altra degli elementi pesanti. La prima comprende

#### H,Si,K,Na,Rb,Cs,Li,Ca,St,Ba,Mg,Be,Al,Ir,G,Er,Ce,La,Di,Th

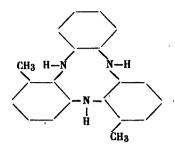
i quali tutti, tranne il cerio (p. s. 5,5) e il torio (p. s. 7,793), sono dotati di un peso specifico minore di 5 ed hanno i loro ossidi più pesanti. L'altra categoria come è naturale deve comprendere tutti gli altri elementi.

160. H. BAUMHAUER-Osservazione sulla costituzione della rosanilina, p. 547.

Kekulé nella sua chimica dei composti aromatici, vol. J, p. 180, aveva dato la seguente formola di struttura per la rosanilina:



#### L'autore crede più probabile quest'altra



Per stabilire questa formola egli parte dall'ipotesi che i posti relativi dei residui nelle molecole della toluidina restino inalterati nella formazione della rosanilina, che l'atomo di azoto dell'anilina non abbandoni il suo nucleo, e che i posti del metile e residuo dell'ammoniaca siano nella toluidina 1,2.

Con ciò è facile comprendere come si arrivi alla formola di sopra; méntre che nella formola di Kekulè o bisogna ammettere che l'azoto dell'anilina perda il suo nucleo, e le due molecole della toluidina che si uniscano abbiamo il  $CH_3$  e  $AzH_2$  ai posti 1.3, o pure bisogna ammettere che l'azoto dell'anilina conservi il suo posto ed allora è necessario di ammettere in una molecola di toluidina i posti 1.2, nell'altra quelli 1.3 (1).

161. F. GERBMONT-Sulla costituzione dei composti allilici, p. 548.

Scaldando in tubi chiusi a 400° del bromuro di allile  $CH_2=CH-CH_2$  Br con una soluzione concentrata di HBr si ottengono due bromuri  $C_3H_6Br_2$  isomeri; l'uno è il bromuro di propilene  $CH_3-CHBr-CH_2Br$  conosciuto, l'altro è rappresentato dall'autore colla formola  $CH_2Br-CH_2-CH_2Br$  ed è chiamato bromuro trimetilenico; è un liquido che ha 0° la densità di 2,0177 e bolle a 460-163°; trattato con un eccesso di potassa alcoolica dà etere alliletilico: con l'acetato di argento ha luogo una doppia scomposizione; l'acetato trimetilenico che così si produce bolle a 203-205°, e saponificato colla barite dà il trimetilenglicole, liquido denso che bolle a 208-218°.

162. H. HLASIWETZ-Sopra l'umbelliforone, p. 550.

L'umbelliforone, dietro esperienze fatte da Kachler nel laboratorio dell'autore, scaldato a 100° con cloruro di acetile dà un derivato monoacetico. Il Hlasiwetz crede che la sua formola sia  $C_9H_6O_3$  (Kekulé dà  $C_6H_4O_2$ ) e ne rappresenta la costituzione con la formola



(1) Bisogna osservare a questo proposito che la toluidina commerciale è un miscuglio di due toluidine isomere, l'una la paratoluidina alla quale sin ora si sono attribuiti i posti 1,4, e l'altra la pseudotoluidina di Rosenstiehl la quale secondo le esperienze di Körner si classifica nella serie dell'acido ortoossibenzoico, ed a cui perciò bisogna attribuire i posti 1,3 secondo le recenti osservazioni di V. Meyer. Alla formazione della rosanilina potrebbe concorrere tanto una sola di queste toluidine, quanto tutte e due. Bisogna pure tener presente che Rosenstiehl ha trovato che la rosanilina preparata colla sola pseudotoluidina è differente dalla rosanilina ordinaria. (Comptes rendus t. 68, p. 353).



163. V. v. RICHTER-Ricerche sulla costituzione dei derivati della benzina, p. 563. L'autore aveva mostrato (V. p. 366) che la cloronitro e la bromonitrobenzina (dalla dinitrobenzina) danno acido metacloro e metabromobenzoico pel trattamento col cianuro potassico: ha sottoposto ora la jodinitrobenzina allo stesso trattamento. La jodobenzina fu preparata dalla paranitroanilina trasformandola in diazoderivato e scomponendo questo con HJ; si fonde a 35-36°; Griess aveva trovato 34°: l'acido che se ne ottiene, scaldandola con cianuro potassico ed alcool a 200° in tubi chiusi, e scomponendo il sale baritico, che si ottiene precipitando con BaCl<sub>2</sub> il sale annoniacale, si fonde a 267°, mentre resta in soluzione il sale baritico di un altro acido fusibile a 155-157°, il quale fuso con potassa fornisce un acido che si colora in violelto intenso con Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (acido salicilico). Quest'ultimo acido jodobenzoico si ottiene pure dall'acido antranilico; il suo sale baritico è solubile e cristallizza con 6H<sub>2</sub>O.

L'autore ha inoltre preparato il jodofenol partendo dal nitrofenol volatile, lo ha trasformato nell'etere metilico corrispondente e ha sottoposto quest'ultimo all'azione di Na e  $CO_{25}$  però non gli è riuscito di avere nn acido. Egli si trova occupato nello studio dell'azione del cianuro potassico sopra i bromonitrotolueni isomeri per comparare gli acidi toluici che ne derivano.

164. A. BAEYER-Sopra una nuova classe di sostanze coloranti, p. 555.

Galleina e galliina. La galleina che si produce fondendo acido pirogallico e acido fitalico o altre sostanze (vedi p. 366) ha la formola  $C_{18}H_{14}O_7$  e può considerarsi come formata dell'acido pirogallico per la seguente reazione:

$$\cdot 3 C_6 H_6 O_3 - 2 H_2 O = C_{18} H_{14} O_7.$$

La galleina non è identica come l'autore aveva supposto nella sua prima memoria con l'acido galleritrico (Gallerythrosāure) di Wackenrader o acido cianogallico (Blaugollussäure) di Berzelius.

La galleina bollita con acqua, zinco ed acido solforico si trasforma in gallina  $C_{13}H_{16}O_6$ , che si presenta in cristalli splendenti senza colore, pochissimo solubili nell'etere, che perdono la trasparenza all'aria e si trasformano in una polvere rossa.

Coruleina e corulina. Baeyer chiama coruleina una sostanza che si forma scaldando a  $200^{\circ}$  la galleina con 20 parti di acido solforico concentrato: la sua formola è  $C_{18}H_{16}O_6$ e la sua formazione può rappresentarsi così :

La coruteina precipitata dalla soluzione nell'acido solforico e seccata si presenta come una massa scura, che prende un poco di lucentezza per la compressione: per lo scaldamento si carbonizza fornendo nn piccolissimo sublimato; colla tornitura di zinco sembra dare *crisene*. Nell'acido solforico si scioglie con colorito oliva bruno; è quasi insolubile in acqua, alcool ed etere; si scioglie bene nell'anilina. Coi mezzi riduttori si trasforma in *corulina*, sostanza che coll'etere dà una soluzione gialla dotata di una bella fluorescenza verde, ed è molto simile alla sostanza colorante vegetale verde che i chinesi chiamano Lo-Kao. (V. Gazz. chim. p. 332).

Fluoresceina e fluorescina. Scaldando la resorcina con l'anidride ftalica e sciogliendo il prodotto nell'alcool, l'acqua precipita da tale soluzione fiocchi gialli di una sostanza che l'autore chiama fluoresceina, la quale per l'azione dell'ammoniaca forma una soluzione rossa dotata di una fluorescenza verde magnifica; aggiungendo polvere di zinco si ottiene la fluoresceina che ossidata con l'acido cromico ritorna in fluoresceina.

165. K. MIZERSKI-Azione dell'acido jodidrico sull'acido idroftalico, p. 558.

Scaldando l'acido idroftalico di Graebe e Born con HI a 240 250° si forma l'acido exaidroftalico  $C_8H_{12}O_4$  di Baeyer fusibile a 207°, ed inoltre come prodotti secondarj

un acido fusibile a 165-167° che potrebbe essere un isomero dell'acido tetraidroftalico  $C_8H_{10}O_4$  ottenuto da Baeyer dall'acido idropiromellitico, e tracce di un idrocarburo.

166. V. v. RICHTER-Corrispondenza di Pietroburgo del 1/13 giugno, p. 559.

Menschutkin ha ottenuto la succinanile  $C_4H_4O_2$ .  $(C_6H_5)N$  distillando un miscuglio di acido succinico e anilina; si fonde a 457°. La succinanilide  $C_4H_4O_2$ .  $(C_6H_5)_2H_2N_2$  si fonde secondo Gerhardt e Laurent a 228°. La succinanile per l'azione delle basi si trasforma nel sale corrispondente dell'acido fenilsuccinamico (succinanilico)  $C_6H_5$ .NH. $C_4H_4O_2$ .OH.

Prjanitschnikow e Nachapetian (Vedi p. 375) ossidando l'isopropildimetilcarbinol col miscuglio cromico hanno ottenuto acetone ed acqua; il trietilcarbinol invece non dà acetone, ma un idrocarburo  $C_7H_{14}$  (eptilene), che si combina col bromo, insieme a dell'acido acetico e forse anche propionico.

Jermolajeff ha ottenuto un nuovo amilene dall'etildimetilcarbinol; quest'ultimo preparato collo zinco metile e il cloruro di propionile, bolle a 99-404° e cristallizza a 30° in piccoli aghi; a 0° il suo peso specifico è 0,828: il joduro di quest'alcool dà con la potassa alcoolica un amilene che bolle a 35°, ed ha a 0° un peso spec.=0,6807. Con HJ dà nuovamente il joduro da cui fu ottenuto e lo stesso dimetiletilcarbinol: la struttura di questo amilene è probabilmente data dalla formola  $CH_3-CH=C(CH_3)_2$ .

Flawitzky sviluppa delle formole di combinazione pel calcolo del numero di alcooli possibili secondo la teoria della costituzione.

Beilstein e Kuhlberg per l'azione di SbCl<sub>5</sub> sull'acido metaclorobenzoico hanno ottenuto un acido diclorobenzoico nuovo, che cristallizza (dall'acqua in aghi splendenti, si fonde a 148° e dà sali ben cristallizzati.

W r o b l e w s k y ha preparato due nuovi bibromotolueni, partendo dalle dibromotoluidine corrispondenti e trasformando il gruppo  $AzH_2$  in H per mezzo dei diazocomposti. Il dibromotoluene dalla paratoluidina si fonde a 60° e bolle a 244°, e dà un derivato nitrico fusibile a 124°; quello ottenuto dalla metotoluidina si fonde a 42°,5 e bolle a 239°; il suo derivato nitrico si fonde a 59°.

Engelhardt e Latschinoff per l'azione dell'acido solforico sul difenile hanno ottenuto due solfacidi che si separano per cristallizzazione dei loro sali potassici. Il sale potassico dell'acido difenilmonosolforico cristallizza pel primo e contiene H<sub>2</sub>O; scaldato si scompone in difenile e nel sale dell'acido difenildisolforico; quest'ultimo che si produce anche nell'azione dell'acido solforico sul difenile, cristallizza con 24/2 H<sub>2</sub>O ed è più solubile del sale potassico dell'acido difenilmonosolforico; distillandolo con cianuro potassico e trattando poi con KOH fu ottenuto un acido dicarbonico C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>.

L'acido difenildisolforico fuso con KOH pare che dia un sale  $C_6H_4(SO_3K)$ .  $C_6H_4(OH)$ che distillato fornisce il fenol  $C_6H_4(OH)$ .  $C_6H_4(OH)$ , del quale fu analizzato il composto dibenzoilico.

Engelhardt e Latschinoffossidando il timol col miscuglio cromico hanno ottenuto un derivato chinonico che presenta tutti i caratteri del timoile di Lallemand (4); contemporaneamente si ottiene acetone, ciò che indica essere il timol isopropilcresol.

Per i'azione del bromo sul timolsolfato potassico (dal  $\alpha$ timol) E. ed L. hanno ottenuto un sale potassico C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>Br(SO<sub>3</sub>K)O+1  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O, e per l'azione dell'acido nitrico un dinitrotimol, il cui sale di bario ha la formola [C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>Ba+11/<sub>2</sub>HO.

La signorina Anna Wolkow scaldando quantità equivalenti di Benzoilparasolfotolue-

(1) Anche Carstenjan (V. Journal für praktische Chemie, vol. 3°, fasc. 2 e Gazz. chim. ital. p. 112) era pervenuto al medesimo risultato; però avea trovato per il timoile (timochinone) il punto di fusione 45°, mentre Lallemand lo avea trovato a 48°. E. P.

Digitized by Google

namide  $\begin{array}{c} C_7H_7SO_3\\ C_7H_5O\end{array}$  NH e PhCl<sub>5</sub> a 400° ha ottenuto un composto N(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>)(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>)Cl che fornisce col carbonato ammonico il composto N(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>)(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>)NH<sub>2</sub>; con un eccesso di PhCl<sub>5</sub> non si produce quasi punto il corpo precedențe, ma bensi benzonitrile C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N e toluensolfocloruro C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>Cl.

Markownikow scaldando *acido ossisocaprilico*  $C_8II_{16}O_3$  a 180° ha ottenuto per eliminazione di H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> un idrocarburo C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>, pseudoeptilene, che bolle a 82-84° e si combina con HI e HBr. Il composto con HI con l'ossido di argento dà l'alcool pseudoeptilico C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>.OH, che bolle a 123-132° e per l'ossidazione dà acidi senza ace-

tone. Rappresentando l'acido ossisocaprilico con la formola  $\begin{pmatrix} C_3H_4\\C_3H_4 \end{pmatrix} C_1OH.COOH, proba-$ 

bilmente il pseudoeptilene è  $\begin{array}{c} CH_3\\ CH_3\end{array}$  C=CH.CH  $\begin{cases} CH_3\\ CH_3\end{array}$  e l'alcool pseudoeptilico

$$\begin{array}{c} CH_3\\ CH_3 \end{array} \right\} COH.CH_2.CH \left\{ \begin{array}{c} CH_3\\ CH_3 \end{array} \right\}$$

Markownikow ossidando la dicloridrina (dall'epicloridrina) ha ottenuto un bicloroacetone  $C_3H_4Cl_2O$ .

S o r o k i n trattando il clorojodopropilene (V. Berichte III 626) con potassa alcoolica ha ottenuto il cloropropilene di Friedel. Sorokin ha pure trovato che il composto  $C_3H_4.2HI$  (dall'allilene e HI) dà acetone con l'ossido di argento; perciò la sua formola di struttura è CH<sub>3</sub>.Cl<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub> e quella dell'allilene CH<sub>3</sub>.C  $\equiv$  CH.

Criwaksin ossidando l'etilenecloridrina col miscuglio cromico ha ottenuto acido monocloroacetico. Il medesimo contrariamente all'asserzione di Carius non ha ottenuto aldeide scaldando il bromuro di etilene con acqua.

Inoltre Kriwaksin non è riuscito ad ottenere il bicloroacetone per l'azione del cloro sull'acetone, operando come è detto da Fittig e Boersche. La parte bollente a 120-125° era efere monoclorurato.

167. R. GERSTL — Corrispondenza di Londra del 16 Giugno, p. 563. Questa corrispondenza contiene le cose seguenti:

Debus: Sull'ozono.

Schorlemmer: Ricerche sugli idrocarburi della serie  $CnH_{2n+2}$ .

Gladstone e Tribe: Una legge nella meccanica chimica.

E. PATERNÒ.

#### Journal of the chemical society

fascicolo di aprile

Il giornale della società chimica di Londra da questo fascicolo in poi conterra non solo le memorie lette alla societa, ma ancora gli estratti dei lavori pubblicati negli altri giornali *inglesi e stranieri*.

Nel nostro sommario daremo fedelmente l'indice di tali estratti, e di alcuni riguardanti memorie pubblicate quest'anno, e da poi omesse, sunti.

## MEMORIE ORIGINALI

XII. E. DIVERS — Azione del calore sul nitrito argentico, p. 83. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 207).

XIII. C. HAUGHTON GILL-Note di laboratorio sull'esame del glucoso contenente zuccheri, p. 91. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 208).

#### ESTRATTI

#### FISICO-CHIMICA

MARIGNAC—Ricerche sui calorici specifici, densità ed espansioni di alcuni liquidi, p. 94. (Phil. Mag. (4) XLI, 134).

WATTS-Sullo spettro del carbonio, p. 97. (Phil. Mag. (4) XLI, 12).

SILLIMAN-Sull' esame della fiamma Bessemer coi vetri colorati e collo spetiroscopio, p. 97. (Phil. Mag. (4) XLl, 1).

PARKER — Sull'esame della fiamma Bessemer coi vetri colorati e collo spettroscopio, p. 98. (Chem. News. XXIII, 23).

EDLUND-Sulla forza elettromotrice al contatto di differenti metalli, p. 99. (Pill. Mag. (4) XLI, 18).

KOHLRAUSCH E ARMANN-Sulle forze idroelettriche e termoelettriche ridotte all'unità di resistenza di Siemens ed all'unità di corrente di Weber, p. 101.

(Phil. Mag. (4) XLI, 157).

VORLEY—Polarizzazione delle superficie metalliche in soluzioni acquose, nuovo metodo di ottenere elettricità dalla forza meccanica, e certe relazioni tra l'induzione elettrostatica e la decomposizione dell'acqua, p. 101. (Proc. Roy. Soc. XIX, 243).

THOMSON—Sopra una forma costante della batteria (pila) di Daniell, p. 102.

(Proc. Roy. Soc. XIX, 253).

WALLENN-Sulle soluzioni per depositi elettrici di rame ed ottone, p. 103.

(Phil. Mag. (4) XLI, 41).

#### CHIMICA INORGANICA

H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE — Azione dell'acqua sul ferro è dell'idrogeno sull'ossido di ferro, p. 403, (Vedi Gazz, Chim. Ital. p. 94).

SNELUS-Sulla condizione del carbonio e del silicio nel ferro e nell'acciajo, p. 106. L'autore giunge alle seguenti conclusioni:—il carbonio esiste nella ghisa grigla in due stati ; quello libero cioè di grafite può essere separato meccanicamente, quello così detto combinato accompagna il ferro in tutte le parti in cui si può dividere per mezzi fisici e meccanici; l'assorbimento del carbonio dal ferro pare che sia una soluzione più tosto che una combinazione chimica definita; — il silicio esiste non solo nella ghisa ma anche nell'acciajo e nel ferro dolce, sebbene nel buono acciajo Bessemer non eccede 1/10000; pare che non vi sia mai, salvo rarissime eccezioni, allo stato libero ma sempre in uno stato di intimo miscuglio o di combinazione simile a quello del carbonio così detto combinato.

(Journal of the Iron and Steel Institute, Feb. 1871, p. 28).

BELL-Composizione del jodato ferrico, p. 108.

Si ottiene un jodato ferrico anidro stabile senza odore e senza sapore sotto forma di un sottile precipitato giallo della composizione  $Fe_2(JO_3)6=Fe_2O_3,3J_2O_5$  mischiando una parte di joduro di ferro (preparato con 2 di jodo) sciolta in 5 o 6 parti di acqua con 2 parti di clorato potassico sciolto in poca acqua ed  $1 \frac{1}{2}$  parte di acido nitrico concentrato. Con meno acido nitrico si produce un composto rosso carico meno ricco di acido jodico forse della composizione  $Fe_2O_3,J_2O_5$ .

(Pharm. Journ. Trans. I, 624).

SCHMDT—Cromato nichelico ed ammono-nichelico, p. 109. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 106). Si ottengono varii cromati di nichel variando le proporzioni di solfato nichelico e cromato potassico, che si mischiano in soluzione. Con 2 mol. del primo ed 1 del secondo si ha  $3NiO.CrO_{3,6}H_{2}O$  (già noto). Con 1 del primo e 2 del secondo si ha  $5NiO.2CrO_{3,1}2H_{2}O$ .

Il cromato ammononichelico ottenuto triturando il cromato basico di nichel ancor umido con ammoniaca e facendovi passare gas ammoniaco, sinche sparisce il colore bruno e si ottiene una polvere cristallina verde giallognola, ha secondo l'autore la composizione NiO.CrO3.3NH3.

A, VOGEL-Reazione alcalina dell'ossido di argento e del nitrato, p. 109.

Conferma la reazione alcalina alle carte di Ag<sub>2</sub>O. Crede che quei campioni di pietra infernale che banno reazione alcalina contengono un nitrato basico.

## CHIMICA MINERALOGICA

J. A. PHILLIPS-Sulla composizione chimica e sulla costituzione microscopica di alcune roccie di Cornovaglia, p. 110. (Phi. Mag. (4) XLI, 87).

B. WALDIE-Nuovo minerale di Burmah p. 114. (Chem. News, XXIII, p. 4).

H. BOWMAN-Supposto rame nativo, p. 115. (Chem. News. XXIII, p. 19).

A. H. CHURCH-Zircone, p. 115.

G. J. BRUSH-Sulla ganite, p. 115. (Am. J. of Science (3), I, 28).

N. STOR Y-MASKELYNE—Sulla costituzione minerale delle meteoriti, p. 116. (Proc. Roy. Society, XIX, 266).

#### CHIMICA ORGANICA

GRAEBE - Sul pirene, p. 117. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 107).

ARNO BEHR-Sul tetrafenil-etilene, p. 118. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 107).

V. MEYER-Sul dibromobenzene, p. 119. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 108).

HUEBNER E MUELLER-Sopra un solfotoluene derivato dal bromosolfotoluene, p. 120. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 106).

Coll'idrogeno nascente convertono l'acido solfobromotoluenico, da loro preceden-

temente descritto, in acido solfololuenico  $C_6H_4 \frac{CH_3}{SO_3H}$  di cui descrivono alcuni sali

cristallizzati. Facendo agire PhCl<sub>5</sub> sul sale potassico si ottiene  $C_6H_4 \stackrel{CH_3}{\underset{SO=Cl}{\text{SO}=Cl}}$  liquido

giallo, il quale per l'azione dello stagno ed acido cloridrico covertesi in  $C_6H_4 \underset{H^4}{\text{SH}}$ 

solfidrato di C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, liquido senza colore, molto refrangente e caustico. Bollendo quest'ultimo corpo con acido nitrico per molto tempo si ha  $(C_6H_4CH_3)_2S_2$  olio giallo che bolle a circa 150° scomponendosi parzialmente.

Gli autori credono che l'acido solfotoluico da loro preparato sia identico al così detto acido metasolfotoluico studiato da Barth, Engelhardt e Latschinoff e da Wolkow, ma si riservano a confermare meglio la cosa. (Zeitschr. f. Chem. (2) VI, 14).

K. REIMER-Derivati dell'alcool isobutilico, p. 121. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 108). L. BARTH-Alcune trasformazioni del fenol, p. 122. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 106).

BERTHELOT-Azione del fenol sull'ammoniaca, p. 123. (V. Gazz. Chim. Ital. p 95).

W. HOFFMEISTER-Etere fenilenico ed ossido di difenilene, p. 123. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 407).

A. OPPENHEIM—Azione dell'acido solforico sui cloruri organici contenenti ossigeno, p. 125. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 106).

ERLENMEVER—Acidi ottenuti dall'ossidazione dell'alcool butilico di fermentazione, p. 125. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 267). (Deut. Chem. Ges. Berlin III, 735).

A. POPOFF—Ossidazione dell'acido isobutirico, p. 126. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 106). ERLENMEYER—Sui differenti acidi valerici, p. 126. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 267). HEINTZ — Azione dell'ammoniaca sull'acido  $\alpha$ -cloropropionico e  $\beta$ -jodopropionico, pag. 127.

.



Diamo il sunto di questa memoria di cui a pag. 106 del nostro giornale fu soltanto dato il titolo.

Bollendo l'acido  $\alpha$  cloropropionico con soluzione acquosa di ammoniaca si ottiene uua gran quantità di acido lattico oltre l'alanina, con soluzione alcoolica di ammoniaca l'azione è lentissima, si accelera aggiungendo un poco di soluzione acquosa concentratissima; allora oltre l'alanina e l'acido etillattico si ottiene un po' d'acido lattico, dovuto forse alla presenza dell'acqua.

L'etilattato calcico seccato all'aria ha la composizione  $(C_5H_5O_3)$ ,  $C_3 + 2H_2O_2$ .

L'acido 🛛 cloropropionico bollito con alcool dà l'etere corrispondente ma non l'acido etillattico.

Trattando l'acido  $\beta$  jodopropionico con ammoniaca si ottiene un isomero dell'alanina (che l'autore chiama acido etilene-lattamico) ed acido etilene-dilattamico (diparalattico). Separa i due acidi formatisi bollendo la soluzione con ossido di piombo. filtrando, scomponendo il sale di piombo con H<sub>2</sub>S, filtrando e saturando la soluzione del miscuglio degli acidi con Ag<sub>2</sub>O; il sale dell'acido dilattamico si separa insolubile, quello dell'acido etilenelattammico resta in soluzione. Scomponendo i sali di argento con H<sub>2</sub>S si ottengono gli acidi corrispondenti.

L'alanina e l'acido etilene-lattamico sono gli acidi  $\alpha$  amidopropionico e  $\beta$  amidopropionico:



L'acido etilenedilattamico è simile all'acido diglicolamico: difatto



Acido diglicolamico

ĊHø

E. SCHAAL-Prodotti ottenuti dall'acido aspartico, p. 129. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 93). WROBLEVSKY-Solfoacidi dall'ortobromotoluene, p. 129. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 106). ADOR B OPPENHEIM-Acido solfobenzoico, p. 131. (Vedi Gazz Chim. Ital. p. 107). R. MESSEL-Acido solfomaleico, p. 131. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 93).

TH. WIBLAND-Acido solfopirotartrico, p. 132. (V. Gazz, Chim. Ital. p. 93).

W. HAARMANN — Azione del bromo sull'aldeide acetica, p. 133. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 108).

F. MBLMS-Azione dell'acido cianico sull'acroleina, p. 133. (Vedi Gazz, Chim. Ital. p. 108). PERSONNE-Conversione del cloral in aldeide, p. 134. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 95). PAUL-Qualità dell'idrato di cloral p. 134.

Esamina le qualità dell'idrato di cioral che sono in commercio scaldandole coll'ammoniaca in tubi chiusi a 40° C. e determinando il vulume del cloroformio formatosi.—Dopo separato il cloroformio cerca nella soluzione acquosa l'alcool colla reazione di Lieben. (Pharm. J. Trans. (3), I. 621).

BISCHOFF-Azione del cloro sull'acido idrocianico in soluzione alcoolica p. 136. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 108).

HOFMANN-Nuova classe di eteri cianici, (Vedi Gazz, Chim. Ital. p. 109).

HOFMANN-Nuovo modo di formare gli isonitrili p. 137. (Vedi Gazz. Chim. Ital p. 109). HOFMANN-Una reazione del cloroformio p. 137. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 109). HOFMANN-Cianati aromatici p. 138.

Il cianato di fenile ottiensi per la reazione seguente:

 $\begin{array}{ccc} CO(C_{6}H_{5})HN\\ C_{2}H_{5}\\ \end{array} \} 0 &= & \begin{array}{c} C_{2}H_{5}\\ H\\ \end{array} \} 0 &+ & \begin{array}{c} CO\\ C_{6}H_{5}\\ \end{array} \} N\\ \hline Fenil-uretana & Alcool & Cianato fenilico\\ o fenil carbammato etilico & \end{array}$ 

Tale trasformazione si fa colla sola distillazione o meglio distillando con  $Ph_2O_5$ che ritiene l'alcool. Il cianato fenilico è un liquido di odore pungente, bolle a 463°. Coll'acqua dà CO<sub>2</sub> e difenilguanidina. Coll'alcool riproduce la fenil-uretana. Una bacchetta bagnata di trietilefosfina lo trasforma in un polimero cioè in un cianurato solido in belli cristalli.

Preparò poi le uretane tolilica, xililica, naftilla per l'azione dell'etere clorocarbonico sulla toluidina, xilidina, naftilammina, e distillando queste uretane coll'anidride fosforica ottenne i corrispondenti cianati i quali subiscono trasformazioni simili al cianato di fenile.

HOFMANN-Azione dell'acido acetico sul fenil solfocianato p. 140. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 109).

HOFMANN—Una reazione dell'acido cianurico p. 140. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 109). HOFMANN—Diagnosi delle ammine primarie, secondarie, terziarie. p. 141.

Le ammine primarie trattate colla potassa e il cloroformio formano gli isonitrili tutti aventi simile odore irritante ed effetti sulla gola.

La più gran parte delle ammine secondarie, come le primarie, danno con  $CS_2$  i solfocianati; questo carattere non è però generale.

Per distinguere con certezza se una ammina è secondaria o terziaria è sempre applicabile l'antico metodo dell'azione del joduro di un radicaie alcoolico.

HOFMANN-Sugli alcaloidi dell'etilene p. 141, (Vedi Gazz, Chim. Ital. p. 109).

HOFMANN-Sul verde di anilina p. 142. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 108).

HOFMANN—Azione del cianogeno sull'anilina p. 142. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 109). HOFMANN—Azione del cianogeno sulla trifenilguanidina p. 143. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 109).

ERLENMEYER-Sintesi delle guanidine sostituite p. 143. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 267).

Come facendo agire cloruro ammonico in soluzione alcoolica sulla cianamide ottenne cloridrato di guanidina, così ottenne cloridrato di fenil, tolil e metil-guanidina dall'azione degli idroclorati di fenilammina, toluidina e metilammina sulla stessa cianidina.

La metilguanidina così ottenuta non pare differisca dalla metilurammina ottenuta ossidando la creatina o creatinina. L'autore avendo trovato qualche differenza tra la forma cristallina del cloroplatinato di metilguanidina e quella descritta del cloroplatinato di metilurammina si prepone di preparare quest'ultima per compararla.

(N. Repert. Pharm. XX, 85).

SCHIFF—Sintesi degli alcaloidi p. 143. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 46). DEWAR—Prodotti di ossidazione della picolina p. 144. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 274).

GRAEBE E CARO-Acridina p. 145. (Vedi Gazz. Chim. Ital p. 107).

STRECKER-Decomposizione della caffeidina coll'idrato baritico p. 146. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 92).

KRAUT-Composti dell'acetopipiridina p. 147. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 94).

MESSEL-Composti della stricnina ossietilica p. 148. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 92.

MAISCH-Decomposizione dell'acetato di morfina in soluzione p. 148.

In una soluzione di acetato di morfina dopo molti mesi si depose una materia bruna e si separò qualche cristallo di morfina libera.

REICHARDT-Josciamina p. 149. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 95).

MENSCHUTKIN E JERMOMAJEW-Cloro-acetamide e jodo-acetamide p. 106.

MEDICUS-Composti delle aldeidi colle amidi p. 151. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 93). SKEY-Principio velenoso della Coriaria ruscifolia p. 132.

Dai semi di questa pianta con alcool si estrae una materia rossa-verdastra, la quale si separa per mezzo dell'etere in olio che si discioglie ed in un residuo resinoso.

L'olio ha le proprietà velenose, è un corpo grasso contenente un acido grasso speciale, al quale l'autore inclina ad attribuire le proprietà venefiche.

(Pharm. Journ. Trans. (3) 1, 568).

DAUBE-Sulla curcumina, materia colorante della Curcuma p. 152. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 124).

FLUCKIGER E FRÖLICH-Studio sull'Argemone Messicana p. 154.

Questa pianta dicesi contenere un olio con azione purgativa. Frölich ha cercato in questo olio gli acidi volatili e pare avere ottenuto un pò d'acido benzoico (troppo poco per analizzarlo) ed acido acetico. (Arch. Pharm. (2) CXIV, 51).

FLUCKIGER-Fluerescenza dell'olio di menta pepata p. 154.

50 o 60 gocce di quest'olio con una goccia di acido nitrico di 1,2 diviene prima giallognolo, poi bruniccio e dopo 1 o 2 ore prende una tinta azzurra violetta o azzurra verdastra; colla luce riflessa il liquido è di color di rame e non trasparente.

(Pharm. J. Trans. (3) I, 682).

#### CHIMICA ANALITCA

E. MULDER — Metodi elettrotermici per l'analisi e la sintesi, p. 133. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 106).

E. MULDER-Metodo per l'analisi e sintesi qualitativo, p. 156. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 406).

R. R. TATLOCK-Sopra alcune cause di errore nell'analisi volumetrica, p. 156. (Chem. News, XXIII, 13).

E. RICHTERS-Sulla precipitazione dei fosfati col molibdato di ammoniaco, p. 137. (Dingl. polyt. J. CXCIX, 183).

W. H. ELLIOT-Determinazione del solfo nella ghisa, p. 159. (Chem. News, XXIII, 61).

F. KESSLER—Determinazione del fosforo nel ferro, nell'acciajo e nella ghisa, p. 159. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 96). (Chemical News, XXIII, 76).

T. P. BRUCE-WARREN-Determinazione dello zinco nel ferro galvanizzato, p. 161. (Phi. Mag. (4) XLI, 132).

1! ST. CLAIR GRAY-Metodo per distinguere il deposito di arsenico dai sali mercurici nel processo Reinsch, p. 161. (Chem. News, XXXIII, 73).

G. HUEFNER-Determinazione dell'urea coll'ipobromito sodico, p. 162. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 110.

HAGER-Ricerca dell'alcool nel cloroformio e nell'idrato di cloral, p. 163. (Pharm. J. Trans. (3) I, 683).

W. DANCKWORTT-(Arch. Pharm. (2) XX, 47).

I. A. WANKLYN-Analisi del latte, p. 165. (Pharm. J. Trans. (3), J, 605).

## CHIMICA TECNICA

Preparazione del gas idrogeno, p. 166. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 168).

(Pharm. Trans. (3), 1, 566).

E. SIEGWART-Applicatione di alcuni composti del fluoro alla preparazione del retro per la fotografia, p. 166. (Dingl. Polyt. I. CXIX, 222).

W. STBIN-Costituzione dell'oltremare, p. 166. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 110).

W. BROCKBANK-Effetti del (reddo sul ferro, p. 167. (Chem. News, XXIII, 62).

F. KOHN—Produzione di una lega di ferro e manganese, e sua applicazione nella . fabbricazione dell'acciajo, p. 169. (J. of the Iron and Steel Iustitute, Feb, 1871, 70).

N. Alsberg-Fabbricazione del vermiglio, p. 170. (Chem. News, XXXIII, 73).

KIELMEYER-Nero lustro per la carta p. 170. (Dingl. Polyt. I. CXCIX, 233).

BOITEVIN E LOISEAU—Zuccherato di idrocarbonato di calce, applicato alla purificazione dello zucchero di canna, p. 170. (Chem. News, XXIII, 19).

BOETTGER—Preparazione dei cementi colorati che si induriscono prontamente, pag. 171.

L. BLECKRODE-Proprietà curiosa del coton polvere, p. 171. (Vedi Gazz. Chim. Ital. pag. 368).

A. MUELLER-Rigenerazione dell'acido tartarico ed ossalico dai residui del bagno d'immersione del rosso d'adrianopoli, p. 472. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 202).

## The Journal of the Chemical Society

#### fascicolo di maggio

### MEMORIE ORIGINALI

XIV. H. E. ARMSTRONG-Sulla formazione dei solfoacidi p. 173. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 291).

XV. How—Sull'acqua delle miniere di carbon fossile a Westville nella Nuova Scozia p. 176. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 291).

## ESTRATTI

#### FISICO-CHIMICA

R BUNSEN-Ricerche calorimetriche, p. 180. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 61).

F. MOHR-Relazione fra la composizione chimica ed il potere rifrangente dei gas, p. 183. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 104).

F. MOHR—Dimostrazione ottica della natura dell'acqua d'idratazione, p. 183. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 104).

A. MULLER-Sulla costanza del colore e l'intensità della luce delle nubi per la cromometria, p. 183. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 101).

H. C. Sorby-Sulle varie tinte della vegetazione in autunno, p. 184.

A. KUNDT-Sullo spettro d'assorbimento dell'ipoazotide liquida, p. 185. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 265).

A. WEINHOLD-Rovesciamento della linea del sodio, p. 185.

N. BUNGB-Elettrolisi di composti chimici, p. 186. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 267).

F. WÖHLER-Esperienza di corso per la diffusione, p. 186. (Vedi Gazz. Chim. Ital. pag. 96).

F. C. G. NULLER-Apparecchio di corso per la condensazione dell'ammoniaca, p. 186. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 182).

#### CHIMICA INORGANICA

V. WARTHA-Esperienze di corso, p. 187. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 100).

C. W. BLOMSTRAND-Sulle ammoniache metalliche o metallammine, p. 189. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 98).

• • •

C. SCHULTZ-SELLACK-Composti dell'anidride solforica, p. 193. (Vedi Gazz. Chin). Ital. p. 109).

L. PFAUNDLER-Calore molecolare degli idrati dell'acido solforico, p. 193. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 266).

M. BALLO-Idrato di solfuro di carbonio, p. 196. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 101 e 104). L. HENRY-Cloruro d'iodio, p. 197. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 267).

L. MEYER; G. ROSE-Isomorfismo del nitrato sodico col carbonato calcico, p. 197. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 98 e 106).

F. C. CALVERT-Ossidazione del ferro, p. 198. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 131).

L. DARMSTAEDTER—Composto cromico ottenuto riscaldando bicromato potassico con acido nitrico, p. 199. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 101).

C. SCHULTZ-SELLACK—Basicità dell'ossido di uranio e degli acidi molibdico, borico e nitroso, p. 199. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 96).

W. KNOP-L'acido titanico cristallizzalo dal sale di fosforo non è Anatase, p. 200. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 282).

F. WIBEL E E. TUENGE-Formazione dell' azzurite, p. 201. (Vedi Gazz. Chim. Ital. pag. 162).

A. BAUBR-Lega di piombo e platino, p. 202. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 266).

I. THOMSEN-Cloroplatinato di berillio, p. 202. (Vedi Gazz. Chini. Ital. p. 266).

#### CRIMICA MINERALOGICA

F. WIBEL-Oro d'Islanda, p. 203. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 102).

C. GUETTLER-Formula delle piriti arsenicali di Reinchstein in Silesia, e quantità di oro contenutovi, 203.

I. STINGL-Grafite di stiria, p. 203. (Poly. Journ. 145, p. 115).

H. HOEFER-Piombocalcite di Carinzia, p. 204.

A. FRENZEL-Litioforite, p. 203.

G. ROSE-Presenza del Zircon nell'iperstenite di Radar Vallus presso Harzburg, pag. 205.

L. SMITH-Meteorite di Danville in Alabama, p. 206.

A. KBUNGOTT-La famiglia dei cloriti, p. 206.

C. GREWINGT-Formazione della cuprite, p. 208.

S. HAUGHTON—Sulle composizione dei graniti della Scozia in comparazione a quelli di Donegal, p 208.

R. LINCKE-Sopra una arenaria.

O. JACOBSEN-Esame di una torba compatta svedese, p. 211. (Vedi Gazz. Chim. 1tal. pag. 186).

STEINBRUECK-Acqua minerale di Neuragoczi presso Halle in, p. 212.

(Arch. Pharm. CXCV, 97).

VOHL-Composizione dell'acqua del Reno presso Colonia, p. 213.

#### CHIMICA ORGANICA

A. BUTLEROW — Struttura chimica degl'idrocarburi non saturi, p. 214. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 121).

W. v. SCHNEIDER-Costituzione del diamilene, p. 216. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 205).

A. W. HOFMANN-Purificazione della benzina, p. 219. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 103).

F. SCHULZE-Azione del solfo sulla benzina, p. 219. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 98).

V. v. RICHTER-Azione del cianuro potassico sulla bromonitrobenzina, p. 220. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 97).

I. RIESS-Isobutilbenzina ed isobutilanisol, p. 220. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 265).

P. BOLLEY-Nitrazione dei composti aromatici in soluzione alcoolica, p. 222. (Vedi Gazz. Chim. Ital, p. 266).

C. GRAEBE-Nuova classe di alcooli, p. 222. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 98).

A. LADENBURG-Reazioni dello stagno-trietile, p. 223. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 97).

A. LADENBURG-Stagno-trietilfenile, p. 225. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 97).

A. VOGEL-Azione dell'acido solforico diluito sull' amido, 226. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 102).

F. HOPPE-SEYLER—Formazione della pirocatechina dal celluloso e da altri idrati di carbone, p. 226. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 97).

P. WESELKY-Nuovi derivati della resorcina, p. 227. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 98).

I. SCHREDER-Acido ossipicrico (stifninico), p. 227. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 104).

A. SAYTZEFF—Trasformazione degli acidi grassi nei corrispondenti alcooli, p. 277. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 113).

E. ZETTNOW-Composti dell'acetato sodico coll'acqua, p. 230.

2

H. GAL-Derivati bromurati dell'anidride acetica, p. 231. (Vedi Gazz. Chim. Ital. pag. 282).

W. E. JUDSON-Acidi tricloroacetico e triclorocrotonico, p. 232. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 265).

F. SESTINI-Derivati dell'acido propionico, p. 234. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 263). WISLICENUS-Acido \$-jodopropionico, p. 235. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 266).

HEINZ; KOLBE—Costituzione dell'acido diglicolico, e degli acidi di e triglicolamidico, p. 236. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 401).

V. MERZ E W. WEITH-Acido amidobenzoico e bisolfuro di carbonio, p. 238. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 266).

E. v. SOMMARUGA-Acido naftilpurpurico, p. 238. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 100 e 281).

P. JANNASCH-Acido cumidínico, p. 240. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 262).

T. PETERTEN B R. BAEHR-PREDARI-Sugli acidi clorofenolsolforici, p. 240. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 184).

T. PETERSEN E R. BAEHR-PREDARI—Azione dell'acido nitrico concentrato sugli acidi clorofenolsolforici, p. 244. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 184).

T. PETERSEN-Binitrocloro/enol fusibile a 69°, p. 247. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 185).

T. PETERSEN-Costituzione dei nitroclorofenoli, p. 248. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 185).

H. L. BUFF-Acido amido-solfo-toluilenico, p. 233. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 266).

KRAEMER-Azione del cloro sull'aldeide, p. 253. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 196, 266 e p. 382).

F. VERSMANN-Idrato di clorale e alcolato di clorale, p. 233.

C. H. WOOD-Realtivo per l'idrato di cloral, p. 254.

K. MUBLLFR-Analisi dell'idrato di clorale, p. 254.

L. HENRY-Azione del percloruro di fosforo sull'alcoolato di clorale, p. 235. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 400 e 364).

O. JACOBSEN-Composti del cloral con gli alcooli e le amidi, p. 257. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 188).

EMMERLING B ENGLER—Derivati dell'acetofenone, p. 258. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 103). J. KACHLER—Essenza azzurra di camomilla, p. 258. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 98).

O. JACOBSEN-Essenza di geranio indico, p. 261. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 185).

A. W. HOFMANN-Separazione delle basi etiliche per mezzo dell'etere ossalico, p. 262. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 263).

A. BANNOW—Preparazione della guanidina, p. 263. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 105). CLAUS E KRALL—Azione del cloruro di solfo sull'anilina in presenza del solfuro di carbonio, p. 264. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 100).

E. L. MAYER-Azione del cloruro di zinco, dell'acido nitroso, del cloruro di calcio e dell'acido cloridrico sulla morfina, e del cloruro di zinco sulla papaverina, p. 164. (Vedi Gazz. Chim. 11al. p. 101).

A. CLAUS—Azione dell'acido nitroso sull'urea in soluzione acquosa, p. 265. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 403).

A. CLAUS-Azione dell'acido nitroso sulle così dette uree solfurate, p. 267. (Vedi GAzz. Chim. Ital. p. 103).

-- A. W. HOFMANN-Sulla xantogenamide fenica, p. 267. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 265). A. DE AGUIAR E BAYER-Nuovo solvente dell'indagotina, p. 268. (Vedi Gazz. Chim. Ital. D. 282. e V. pure p. 287).

## Bendiconto del Congresso dei Direttori delle Stazioni Agrarie della Germania, tenuto in Dresda nel maggio scorso —

### Lettera del Prof. ALFONSO COSSA.

Fino dall'anno 1863 i direttori delle stazioni sperimentali agrarie della Germania ed i cultori della chimica agraria si riuniscono annualmente in qualche città della Germania. Queste riunioni ebbero luogo nel 1863 a Lipsia; nel 1864 a Gottinga; nel 1865 a Monaco; nel 1867 a Brunswick; nel 1868 ad Hohenheim; nel 1869 ad Halle; nel 1866 e nello scorso anno non si tenne alcuna riunione a motivo delle guerre coll'Austria e colla Francia.

Il settimo congresso si celebrò nei giorni 25, 26, 27 dello scorso mese in Dresda. Come tutti i congressi scientifici tedeschi, così anche questa riunione dei cultori della chimica agraria è un ritrovo amichevole affatto sfornito d'ogni apparato di lusso, dove si discutono argomenti affatto speciali, messi all'ordine del giorno nella riunione dell'anno precedente.

Il congresso si componeva di ci.ca 40 persone, tra le quali un delegato dal Ministero di Agricoltura di Prussia, tre agricoltori pratici, e gli altri tutti o Direttori ed assistenti delle stazioni agrarie o professori di chimica agraria. Io era il solo straniero presente al congresso, e vi rappresentava per incarico avuto dal signor Ministro di agricoltura e commercio il governo Italiano, e le stazioni agrarie del nostro paese. Era la prima volta che un governo estero si facea rappresentare a queste riunioni; e il congresso per mezzo del suo presidente mi incaricò di riferire al Ministro Italiano i suoi sinceri ringraziamenti per questa prova di sollecitudine e di simpatia.

Aperta l'adunanza sotto la presidenza del Dr. Hofmeister e del professore Nobbe mi si concesse graziosamente la parola, ed io ne approfittai per esporre quanto il Ministero italiano di agricoltura e commercio, specialmente sotto le due ultime ammi nistrazioni aveva fatto per promuovere in Italia una bene intesa istruzione agraria, e per erigere delle stazioni sperimentali, attenendosi per queste ultime agli esempii dati dalla Germania.

Non tutti gli argomenti messi all'ordine del giorno poterono essere discussi, a motivo della brevità del tempo concesso per le sedute. Riservandomi di dare un riassunto delle memorie più importanti presentate al Congresso, nella Rivista di chimica agraria di questa Gazzetta, indicherò ora per sommi capi gli argomenti trattati.

Il professore Emilio Wolff di Hohenheim, in continuazione di quanto aveva già accennato nel precedente congresso di Halle, comunicò alcune ricerche sull'attitudine che hanno le diverse razze di una stessa specie di animali di utilizzare in differente grado le sostanze nutritizie contenute negli alimenti. Il professore Wolff eseguì le sue esperienze su tre razze di pecore differenti; ed i risultati di queste esperienze furono molto importanti, giacchè contrariamente all'opinione più accreditata tra gli agricoltori della Germania meridionale si trovò che la razza merinos, ed una razza bastarda derivante dall'incrociamento della razza merinos colla razza virtemberghese assimilano fino il tre per cento di più delle sostanze nutritizie contenute nei diversi foraggi, in paragone delle pecore della razza southdown.

Il dottor Gustavo Kühn direttore della stazione agraria di Möckern confermò con esperienze dirette che le sostanze nutritizie contenute nei foraggi verdi sono assimilate in maggior copia di quello che lo sieno i medesimi principii nutritivi contenuti nei foraggi secchi. La differenza però è molto piccola e non può avere una grande importanza nella pratica della alimentazione del bestiame.

;

ę

ł

Il professore von Göhren, direttore della stazione agraria di Liebwerd presso Tetschen in Boemia, parlò lungamente delle regole pratiche che si possono ricavare dalle numerose esperienze finora istituite sulla alimentazione del bestiame nelle stazioni sperimentali.

Il professore Henneberg direttore della stazione di Weende presso Gottinga comunicò alcune esperienze dalle quali risulta che l'uso di una eccessiva quantità d'acqua produce negli animali non solo un aumento nell'acido carbonico espirato, ma eziandio un gran consumo delle sostanze albuminoidi che formano parte dei diversi tessuti. Queste sostanze albuminoidi passano nelle urine sotto forma di urea o di acido ippurico.

Il dottor Märcker assistente presso la stazione di Weende comunicò alcune sue ricerche intorno alla ventilazione nelle stalle.

La questione della determinazione del valore dei diversi principii utili contenuti nei concimi artificiali fu argomento d'una discussione molto viva. La maggioranza convenne nel ritenere non conveniente lo stabilire per ciascun principio un valore assoluto, ma conchiuse essere invece cosa importante e molto utile l'attribuire un valore relativo all'azoto, all'acido fosforico, agli alcali, ecc., secondo che sono contenuti nelle diverse specie di concimi artificiali che si mettono in commercio.

Relativamente all'analisi dei perfosfati dirette allo scopo di controllarne il commercio, che attualmente in Germania ha preso un grandissimo sviluppo, dopo essersi riconosciuto l'importanza di adottare un metodo uniforme d'analisi, si adottò la proposta del prof. Alessandro Müller, di trattare con acqua il campione destinato per l'analisi, di decantare il l quido limpido, di lavare ripetutamente il residuo insolubile, e di determinare nei liquidi riuniti la quantità di acido fosforico solubile. Riguardo al modo di determinare l'acido fosforico si discusse pur molto, ma ad onta che anche in tutte le riunioni annuali precedenti siasi sempre diffusamente trattato su questo argomento, non si venne ad una decisione.

Nel laboratorio della stazione di Halle, dove ogni anno si controlla un gran numuero di concimi, ed in alcune altre stazioni si determina l'acido fosforico con una soluzione titolata di nitrato d'uranio. Ma se da una parte questo metodo riesce molto semplice e speditivo, dall'altra esso non fornisce sempre risultati esatti; ed io credo cosa più opportuna di determinare anche nelle analisi chimico-agricole l'acido fosforico col noto metodo del molibdato ammonico. Si impiega più tempo, è vero, ma in compenso si hanno risultati soddisfacenti e sempre paragonabili tra loro.

L'ultimo argomento discusso fu la proposta di concentrare in una sola riunione il congresso dei direttori delle stazioni agrarie con quello dei naturalisti tedeschi che tiensi pure ogni anno alternativamente in una città della Germania meridionale e settentrionale.

Questa proposta fu molto combattuta e con una piccolissima maggioranza si adotto la proposta fusione, incaricando una commissione composta dei professori Wolff, Henneberg e Nobbe di prendere gli opportuni concerti perche cominciando dall'anno venturo il congresso di chimica agraria formi una sezione speciale della riunione dei naturalisti.

Militava a favore di questa proposta il fatto che molti di coloro che prendono parte al congresso di chimica agraria, desiderando di partecipare pure all'altra riunione, erano fin qui obbligati con perdita di tempo e di denaro a due viaggi nel corso di un anno.

Prendendo occasione dalla discussione della proposta or accennata cercai di dimostrare l'opportunità di un congresso internazionale di chimica agraria; ed interpretando un voto vagheggiato del ministro Castagnola aggiunsi come il governo italiano sarebbe ben contento di poter accogliere il primo congresso internazionale in Torino. Così la proposta del congresso internazionale, come l'offerta del governo italiano vennero accolte con evidenti segni di favore.

I membri del congresso, approfittando della liberalità del governo Sassone, che loro distribuì un biglietto gratuito per la ferrovia, visitarono l'accademia forestale e la stazione agraria di Tharand e quella di Pommritz. Nella stazione agraria di Tharand diretta dal prof. Nobbe, che da molti anni si occupa di lavori di chimica applicata alla fisiologia vegetale, potri osservare le belle esperienze che ivi si istituiscono sulla germinazione dei semi, e molti importanti risultati delle coltivazioni sperimentali fatte nelle soluzioni acquose. Fra questi risultati devo principalmente notare quello che prova in modo evidente che la soda e la litina non possono in nessuna maniera sostituire la potassa nello sviluppo di molti vegetabili.

Come fedele cronista dovrei dire delle accoglienze gentili delle quali mi furono prodighi così a Dresda come a Berlino, dove dopo il congresso mi recai per incarico del Ministro d'Agricoltura; ma chiunque ebbe l'occasione di trovarsi coi dotti tedeschi meglio di me può asserire come in Germania la scienza severa e profonda non vada mai scompagnata dalla più schietta e gentile cortesia.

Ni si permetta che termini questa breve corrispondenza coll'esprimere il voto che per ogni riguardo, le stazioni sperimentali che il governo italiano con lodevolissimo proposito ha di recente istituito, possano presto raggiungere il modello che fu loro proposto delle stazioni tedesche.

Berlino 7 Giugno 1871.

### **Proceedings of the Boyal Society**

Vol. XIX, num. 128

E. DIVERS-Sull'esistenza e la formazione dei sali dell'ossido nitroso, p. 425-431.

L'amalgama di sodio agendo sopra una soluzione di nitrato alcalino la riduce prima in nitrito e NO.NaO e poi in un sale dell'ossido nitroso N NaO. Quest'ultimo sale coll'azione del calore sviluppa ossido nitroso secondo l'equazione :

$$2 \text{ NaNO} = N_2O + Na_2O.$$

Da ciò proviene che nella azione del sodio (in amalgama) sul nitrato alcalino ottiensi sulla fine sviluppo di N<sub>2</sub>O a scapito del sale di sodio dell'ossido nitroso. La soluzione alcalina contenente la quantità di quest'ultimo sale che è sfuggita alla decomposizione neutralizzata con acido acetico dà col nitrato argentico un precipitato giallo polverulento quasi tanto insolubile quanto AgCl: esso è il sale NaAgO: stabile sino a 100°, pochissimo solubile nell'acido acetico, solubile negli acidi energici, e riprecipitabile colla neutralizzazione.

Quando cercasi di ottenere, l'acido NOH si scinde in N<sub>2</sub>O più H<sub>2</sub>O.

L'autore darebbe a quest'acido il nome di *acido iponitroso*, e perciò l'ossido  $N_{3}O$  sarebbe l'anidride iponitrosa.

(Per difetto di spazio la continuazione sarà data nel numero successivo).

## Intorno all'asione del percloruro di fosforo sull'aldeide biclorurata;

## di E. PATEBNO' e G. PISATI.

Se esaminiamo l'azione che il percloruro di fosforo esercita sui composti organici contenenti ossigeno vediamo, che in generale, essa consiste nella sostituzione di due atomi di cloro ad uno di ossigeno direttamente collegato al carbonio, o pure di un solo atomo di cloro ad un ossidrile. Le molecole che risultano da tali trasformazioni possono avere dei rapporti differenti colla costituzione della molecola primitiva. Così quando l'atomo di ossigeno è legato per ambedue le sue valenze ad uno stesso atomo di carbonio, come nelle aldeidi e negli acetoni, o quando esso serve a chiudere una catena carbonica, come nell'ossido di etilene e simili, si forma un bicloruro di una costituzione atomica simile a quella del composto primitivo; mentre quando l'atomo di ossigeno serve a collegare due gruppi diversi, come ad es. nelle anidridi e negli eteri, allora venendo esso sostituito da due atomi di cloro, la molecola si spezza in varie parti. Un esempio di una simile reazione ci si presenta nel modo di agire del percloruro di fosforo sulla paraldeide, la quale contenendo tre residui bicarbonici insieme riuniti per mezzo di tre atomi di ossigeno, fornisce tre molecole di cloruro di etilidene contenenti ciascuna due atomi di carbonio. Nel caso poi in cui l'ossigeno non era direttamente collegato al carbonio per ambedue le affinità, ma si trovava allo stato di ossidrile (o di altro gruppo simile), allora la reazione è semplicissima e si forma in generale un prodotto dello stesso tipo del primitivo, ed atto a riprodurlo per una reazione ordinariamente molto semplice.

Oltre a queste maniere di agire del percloruro di fosforo, che possono aver luogo anche contemporaneamente per molecole molto complesse, e le quali possono essere accompagnate da reazioni secondarie [come è nel caso dell'azione del percloruro di fosforo sull'acetone  $C_3H_6O$  in cui insieme al  $C_3H_6Cl_2$  si forma pure, per eliminazione di HCl, il propilene clorurato  $C_3H_5Cl$  (1), o pure di quella

(1) Friedel.

sul cloral crotonico  $C_4Cl_3H_3O$  che invece di fornire  $C_4H_3Cl_5$  dà  $C_4H_2Cl_4$  (1)] ve ne ha un'altra di non minore importanza, cioè quella di agire come disidratante: senza cercare molti esempj di questo modo di agire del percloruro di fosforo sui composti organici ossigenati ci basta citare la formazione dei nitrili dalle corrispondenti amidi, e quella della timotide dall'acido timotico (2); azioni che si riducono alla eliminazione degli elementi di una molecola d'acqua, e che hanno pure luogo per influenza dell'anidride fosforica.

Come risulta da quel che precede, quando il percloruro di fosforo agisce sui composti organici in generale le molecole che ne derivano o contengono un numero di atomi di carbonio eguale a quello del composto primitivo o ne contengono meno, in nessun caso però ne contengono un maggior numero, non essendo conosciuto nessun fatto nel quale per l'azione del percloruro di fosforo venga a prodursi un composto più complicato di quello da cui si parti. Doveva perciò naturalmente attirare l'attenzione il caso osservato da uno di noi nell'azione del percloruro di fosforo sull'aldeide biclorurata, la quale azione dava origine ad un composto contenente, secondo ogni probabilità, un numero di atomi di carbonio doppio di quello dell'aldeide biclorurata (3); tanto più che il clorale, composto così vicino per tutti i riguardi all'aldeide biclorurata, aveva fornito un composto della formola C.HCl5, per una reazione perfettamente simile a quella che dà luogo alla formazione del cloruro di etilidene partendo dall'aldeide; e che un altro composto simile al cloral, l'aldeide crotonica triclorurata di Krämer e Pinner, sebbene non avesse fornito ad Judson un derivato della formola C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>5</sub> come avrebbe dovuto attendersi, pure non si allontanava molto dal comportamento generale delle aldeidi.

Per queste considerazioni non abbiamo creduto privo d'interesse il ricercare la causa di questo comportamento, senza analogie, dell'aldeide biclorurata. E siccome quello fra noi, che aveva fatto il lavoro relativo a tale argomento, aveva impiegato per la sua esperienza dell'aldeide biclorurata grezza, come si ottiene nella distillazione dell'acetale biclorurato con un eccesso di acido solforico, senza cercare prima di purificarla dell'umidità e dell'acido cloridrico che in queste condizioni sempre contiene, così abbiamo co-

- (1) Judson, Berichte der deutschen chemischen Gesells. B. Ill, p. 796-1870.
- (2) Naquet, Comptes rendus, t. 61, p. 216-1865.
- (3) Giornale di Scienze Naturali ed Economiche, vol. V, p. 123.



minciato dal procurarci dell'aldeide biclorurata sufficientemente pura. A conseguire questo scopo ne giovò molto l'avere osservato che l'aldeide biclorurata (come pure il cloral) può distillarsi sull'anidride fosforica senza che venga scomposta; questa osservazione fu per noi di grande giovamento perchè ne fornì il modo di avere facilmente dell'aldeide biclorurata secca; senza bisogno di ricorrere a delle ripetute distillazioni sull'acido solforico concentrato, le quali vanno inevitabilmente congiunte a perdite considerevoli di materia, e sono perciò un serio intoppo quando è impossibile disporre di grandi quantità di prodotto.

L'aldeide biclorurata fu preparata, come è stato descritto da uno di noi, distillando l'acetale biclorurato con acido solforico ordinario (1); al prodotto che passa alla distillazione fu aggiunta una quantità piuttosto grande di anidride fosforica, la quale senza produrre un riscaldamento notevole, determina però uno sviluppo gassoso (miscuglio di HCl e SO<sub>2</sub>), e poi fu distillato mettendo da parte le prime porzioni, cariche sempre di gas acido cloridrico, e raccogliendo separatamente ciò che passa fra 88 e 90°; quest'ultima porzione di aldeide biclorurata dopo un'altra rettificazione può considerarsi come secca e pura, e contiene solamente tracce di acido cloridrico, che riesce molto difficile di eliminare, il che d'altronde non era assolutamente necessario per il nostro scopo; perciò l'abbiamo adoperata in tale stato, consumandone nelle ricerche descritte in questa memoria più di mezzo chilogrammo.

e

۰.

Ý

1

ί.

1

ł.

12

j,

J

١i٠

19 11

n P

ية. مدينا

ĸŕ

Dell'aldeide biclorurata pura, preparata come si disse, si fece gocciolare per mezzo di un imbuto a chiavetta, sopra del percloruro di fosforo (in quantità presso a poco equivalenti) contenuto in un pallone raffreddato con acqua e congiunto ad un refrigerante ascendente; quando tutta la quantità dell'aldeide biclorurata fu versata, si aggiunse acqua, per scomporre l'eccesso del percloruro di fosforo che poteva rimanere inalterato e l'ossicloruro formatosi, si distillò con una corrente di vapor d'acqua, si raccolse l'olio pesante ottenuto, e dopo averlo disseccato sul cloruro di calcio fuso si sottopose alla distillazione.

Dopo un pajo di distillazioni frazionate si potè separare un liquido perfettamente trasparente, che bolliva a 147°, e che formava quasi la totalità del prodotto della reazione trasportato col vapor d'acqua. Oltre a questa sostanza si potè ottenere dai residui della

(1) Comptes, t. 67, p. 456 e Giornale di Scienze Naturali ed Economiche vol. IV, p. 407.

distillazione una piccola quantità (molto meno di un ventesimo) di un altro corpo, bollente a 250°, che è lo stesso di quello ottenuto da Paternò come prodotto principale dell'azione del percloruro di fosforo sull'aldeide biclorurata grezza (1).

L'analisi del prodotto bollente a 147° ha dato i seguenti risultati che conducono alla formola  $C_2H_2Cl_4$ :

I. gr. 0,3212 di sostanza fornirono gr. 0,0473 di acqua e gr. 0,171 di anidride carbonica.

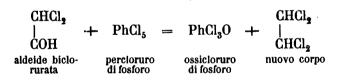
II. gr. 0,3815 di sostanza fornirono gr. 0,047 di acqua e gr. 0,1964 di anidride carbonica.

III. gr. 0,2285 di sostanza fornirono gr. 0,7801 di cloruro di argento.

	Esperienza		Calcolo	
			per C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	
	I.	II.	III.	•
Carbonio	14,51	14,04		14,30
Idrogeno	1,63	1,36		1,19
Cloro	_		84,42	84,51 (2).

L'analisi I fu fatta con un prodotto ancora incompletamente purificato.

La reazione che dà origine a questo composto è semplicissima, e perfettamente analoga a quella che aveva fornito a Wurtz con l'aldeide il cloruro di etilidene (3), e a Paternò il dimetilepentaclorurato dal clorale (4); essa può rappresentarsi così:



Il  $C_2H_2Cl_4$  da noi ottenuto è un liquido insolubile nell'acqua, miscibile all'alcool e all'etere, perfettamente trasparente e scolorito; rifrange fortemente la luce; ha un odore simile a quello del cloroformio, un sapore prima dolce, poi bruciante e disaggradevole, il suo punto di ebollizione corretto, con un errore massimo di un

(4) Giornale di Sc. Nat. ed Econ. V. p. 117 e Comptes rendust, t. 68, p. 450.

<sup>(1)</sup> Giornale di Scienze Naturali ed Economiche vol. V, 123.

<sup>(2)</sup> In tutti questi calcoli e nei successivi si usarono i pesi atomici di Stas.

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, t. XLV, 4045.

quarto di grado, fu trovato a 147° sotto la pressione barometrica di mm.760,(la correzione per la colonna sporgente ascendeva  $a+1^\circ,8$ ); la sua densità comparata a quella dell'acqua alle stesse temperature fu trovata a

$$0^{\circ}, = 1,614$$
  
 $24^{\circ},3 = 1,578$   
 $100^{\circ},1 = 1,522$ 

Il punto di ebollizione del nostro composto coincide perfettamente con quello trovato da Berthelot e Jungfleisch per un prodotto della stessa formola, da loro ottenuto dall'acetilene per addizione di cloro (1). A confermare l'identità di questi due corpi abbiamo esaminato l'azione della potassa anche su quello derivato dall'aldeide biclorurata; il quale infatti, mischiato con una soluzione alcoolica di potassa dà luogo subito ad una reazione con sviluppo di molto calore e formazione di un deposito di cloruro potassico; aggiungendo molta acqua e distillando in una corrente di vapor acqueo, si volatilizza una sostanza oleosa che separata e disseccata sul cloruro di calcio, passa alla distillazione fra  $87 e 88^{\circ}$ . Berthelot e Jungfleisch trovarono  $88^{\circ}$  per temperatura di ebollizione del prodotto da loro ottenuto per l'azione della potassa sul  $C_2H_2Cl_4$  derivato dall'acetilene: quindi non resta dubbio sull'identità delle sostanze da noi esaminate con quelle ottenute da questi chimici.

Tutti e due i modi ora cennati di formazione del  $C_2H_2Cl_4$  provano che il composto che abbiamo avuto per le mani ha una costituzione simmetrica, e volendo far uso di una formola di struttura dobbiamo rappresentarlo così :

# CHCl<sub>2</sub> | CHCl<sub>2</sub>

Una struttura simile, secondo ogni probabilità, è quella da attribuirsi pure al cloruro di etilene biclorurato di Regnault, non ostante la differenza marcata fra i caratteri fisici del composto preparato da noi e da Berthelot e Jungfleisch, e quello preparato da Regnault (punto di ebollizione 135°, densità 1,576). Anche identico al nostro prodotto sembrerebbe dietro le ultime esperienze di Geu-

(1) Comptes rendus t. 69, p. 342-1889.

ther (1), il cloruro di etile triclorurato; ma tale quistione è troppo complicata per potere permettere di arrischiare una sola supposizione senza il sussidio di numerose e delicate esperienze.

La sostanza  $C_2HCl_3$ , da noi ottenuta per l'azione della potassa sul  $C_2H_2Cl_4$ , l'abbiamo mischiata con un eccesso di percloruro di antimonio: riscaldando un poco si stabilì una reazione energica, terminata la quale abbiamo aggiunto acqua, poi acido cloridrico per sciogliere l'ossicloruro di antimonio formatosi, ed essendosi separato un olio pesante, lo abbiamo raccolto, e dopo averlo lavato più volte con acqua contenente acido cloridrico e poi con acqua pura, lo abbiamo disseccato sul cloruro di calcio fuso e quindi lo abbiamo distillato. Il suo punto di ebollizione fu rinvenuto a 158°. Una determinazione di cloro ci ha dato i seguenti risultati:

gr. 0,2024 di sostanza fornirono gr. 0,7143 di cloruro di argento.

Da questi numeri si calcola 87,27 per cento di cloro. La formola C<sub>2</sub>HCl<sub>5</sub> richiede 87,64 per cento.

Questo corpo non è quindi altra cosa che il dimetilepentaclorurato già ottenuto da uno di noi per l'azione del percloruro di fosforo sul clorale (2). Un tale risultato serve sempre più a confermare che battendo diverse vie si perviene sempre allo stesso e medesimo C<sub>2</sub>HCl<sub>5</sub>: infatti l'identità fra i composti C<sub>2</sub>HCl<sub>5</sub> derivati dal clorale, dal cloruro di etile e dal cloruro di etilene non pare più dubbiosa, e per il composto della stessa formola, solido e fusibile a 181°, ottenuto da Hübner, già uno di noi aveva annunziato che probabilmente esso era del sesquicloruro di carbonio; ora guesto sospetto è stato tradotto in certezza dalle esperienze fatte da Hübner medesimo insieme a Müller, i quali hanno trovato che l'errore di Hübner proveniva principalmente dall'inesattezza che si trova in tutti i libri, che cioè il sesquicloruro di carbonio si fonda a 160°, mentre invece il suo punto di fusione è collocato a 181°. Noi non possiamo a meno di notare a questo proposito che tale fatto era stato osservato già da Paternò più di un anno avanti che Hübner, ed anzi da questa osservazione in Paternò era nato il sospetto che il composto di Hübner non fosse altro che il sesquicloruro di carbonio, come del resto ciò risulta chiaramente dalle seguenti parole, tolte dalla memoria presentata il 27 marzo 1869 al Consiglio di Per-

<sup>(1)</sup> Vedi Gazz. chim. ital. p. 377 e Zeitschrift für Chemie, t. XIV, fasc. 5°.

<sup>(2)</sup> Giornale di Scienze Naturali ed Economiche vol. V, p. 117.

fezionamento di Palermo e pubblicata nel vol. V del Giornale di Scienze Naturali ed Economiche.

• ... Hübner fra i prodotti dell'azione del percloruro di fosforo • sul cloruro di acetile ha ottenuto un composto che si fonde e • bolle a 180-181°; .... credo probabilissimo che il composto che • yuesto chimico ebbe per le mani non era altro che sesquicloruro • di carbonio, il quale per l'azione del calore può benissimo su-• blimarsi senza fondersi prima. Ed anzi numerose esperienze fatte • col sesquicloruro di carbonio, sia proveniente dal dimetilepenta-• clorurato (per l'azione di PhCl<sub>5</sub>), sia dal cloruro di etilene, mi • hanno mostrato che quando è completamente puro non si riesce • a fonderlo in tubi aperti, a pareti sottilissime del diametro mi-• nore di un millimetro, come si usano abitualmente per determi-• nare i punti di fusione, perchè si sublima completameute: però • se tali tubi si chiudono alla lampada allora si fonde alla tem-• peratura di 181°, che si allontana molto da quella stabilita da • Faraday e riportata in tutte le opere di chimica ·

Stabilito colle esperienze precedenti che il percloruro di fosforo con l'aldeide biclorurata pura si comporta nel modo. diremmo normale, sostituendo l'ossigeno con due atomi di cloro, e dando origine come prodotto principale al  $C_2H_2Cl_4$ , abbiamo intrapreso a ricercare la causa per la quale Paternò aveva ottenuto un risultato diverso impiegando dell'aldeide biclorurata grezza.

Le esperienze che abbiamo fatto allo scopo di risolvere tale quistione sono le seguenti:

1.º Dell'aldeide biclorurata purificata come è stato detto precedentemente, si saturò con acido cloridrico gassoso e secco, e poscia si fece gocciolare sul percloruro di fosforo operando come per lo innanzi; il prodotto della reazione dopo essere stato distillato col vapor d'acqua e seccato, fu sottoposto ad una distillazione frazionata. Questa volta passò solamente una piccola quantità di sostanza fra 146 e 148°, e più di tre quarti distillò alla temperatura di 250° (senza correzione); cioè in presenza dell'acido cloridrico si produsse principalmente il C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>O e solo come prodotto secondario il C<sub>9</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>.

2.º Un'altra porzione di aldeide biclorurata secca fu saturata con una corrente di anidride solforosa parimenti secca, e quindi fu sottoposta all'azione del percloruro di fosforo; il prodotto distillato colla corrente di vapor d'acqua, e seccato, si mostrò per distillazione quasi esclusivamente costituito del  $C_2H_3Cl_4$  con sole piccole quan-

tità dell'altro composto, in guisa da potere dedurne che la presenza dell'anidride solforosa non ispiega nessuna azione speciale nel comportamento del percloruro di fosforo con la bicloraldeide.

3.º Abbiamo fatto un'altra esperienza mischiando l'aldeide biclorurata con acqua nel rapporto di una molecola della prima per una della seconda.

L'idrato di aldeide biclorurata, che probabilmente in queste condizioni prende origine, trattato col percloruro di fosforo fornisce principalmente il  $C_{2}H_{2}Cl_{4}$  con le solite inevitabili piccole quantità del prodotto di condensazione  $C_{4}H_{4}Cl_{6}O$ ; in guisacchè da questa esperienza si conchiude che l'acqua nemmeno ha influenza nell'azione del percloruro di fosforo sull'aldeide biclorurata. Solo però dobbiamo aggiungere, per nulla trascurare, che la quantità di prodotto ottenuta in presenza dell'acqua, era meno in relazione alla quantità impiegata di bicloraldeide, di quello che fosse stata in tutti gli altri casi precedenti.

4.º Infine abbiamo fatto un' ultima esperienza con dell'aldeide biclorurata, alla quale si aggiunse prima una soluzione concentrata di acido cloridrico, e poi si finì di saturare con acido cloridrico gassoso. In questo caso per l'azione del percloruro di fosforo si ottennero quantità presso a poco eguali dei due composti  $C_2H_2Cl_4$ e  $C_4H_4Cl_6O$ , ed anche qui come nel caso precedente si ebbe relativamente meno prodotto.

Da tutte le esperienze narrate in questa memoria crediamo potere conchiudere:

1.º Che l'aldeide biclorurata pura si comporta come tutte le aldeidi relativamente al percloruro di fosforo, dando luogo alla formazione di un composto della formola  $C_2H_2Cl_4$ ; però probabilmente a causa di un poco di acido cloridrico che è impossibile evitare completamente, si formano sempre in questa reazione piccole quantità del  $C_4H_4Cl_6O$ .

2.º Che la presenza dell'acido cloridrico muta il senso della reazione diminuendo, e forse annullando in determinate condizioni, la produzione del composto  $C_2H_2Cl_4$ : si forma invece il  $C_4H_4Cl_6O$ .

3.º Che l'acido solforoso e l'acqua non hanno nessuna influenza nella reazione che ha luogo fra la bicloraldeide c il percloruro di fosforo, non ostante che nell'atto della reazione la presenza dell'acqua dia luogo ad un abbondantissimo sviluppo di acido cloridrico.

Infine per completare questa esposizione ci resta a dire che

quando il prodotto del trattamento dell'aldeide biclorurata, col percloruro di fosforo si distilla colla corrente di vapor d'acqua, rimane nell'apparecchio distillatorio un olio denso, bruno, che dal vapore non è più trasportato, e sulla natura del quale non possiamo per ora nulla dire; la quantità di questo prodotto è piuttosto considerevole, e varia colle condizioni dell'esperienza. Solo negli ultimi due casi, nei quali si operò in presenza di acqua, non ci fu dato osservare la formazione di quest'altro prodotto secondario.

Ci proponiamo ora di esaminare quale sia la funzione dell'acido cloridrico nella reazione precedente, e se il composto il cui punto di ebollizione è collocato a 250° sia veramente un *etere seiclorurato*, come Paternò era stato condotto a supporre fondandosi principalmente sul suo modo di comportarsi con la potassa, o se invece esso sia un vero prodotto di condensazione nel quale tutto il carbonio formi unica catena.

Le esperienze narrate sono state fatte nel laboratorio del Professore S. Cannizzaro all'Università di Palermo.

## Comunicazioni del laboratorio di chimica generale della B. Università di Siena, diretto dal Prof. G. CAMPANI.

## I.

## Il manganese nel sangue.

Il prof. Pollacci al seguito di analisi chimiche appositamente istituite è giunto alla conclusione che il manganese è un elemento integrale del sangue (1). Nella memoria in cui il prof. Pollacci rendeva conto delle sue molteplici ed accurate analisi non stabiliva se il manganese faceva parte dei globuli sanguigni, oppure del siero, ossivvero di ambedue queste parti a un tempo.

Sembrandomi importante, il chiarire una tale questione, mi vi sono accinto; a tal uopo ho fatto uso di globuli sanguigni di bove preparati da un anno a comodo delle mie lezioni. Questi globuli erano stati separati dal siero sfibrinato mercè una soluzione satura di solfato sodico, lavando poscia rapidamente i globuli su un filtro con

(1) V. Rivista Scientifica pubblicata per cura della R. Accademia de' Fisiocritici di Siena. Anno II, pag. 73, Siena 1869, tip. Mucci.

una soluzione di solfato di soda, nel tempo che gorgogliava a traverso il liquido un'attiva corrente d'aria; infine essiccandoli e purificandoli con etere ed acqua. Questi globuli vennero cinefatti in crogiolo di platino scaldato con lampada a gas; la cenere scagliosa, leggera, di color rosso lucente pesò gr. 0,280.

Una parte di questa cenere rossa fu sottoposta al trattamento acquoso come suggerisce il prof. Pollacci, e poscia a quello con acido nitrico solo e in ultimo con acido nitrico e biossido di piombo, e si ebbe con ciò manifestissima la presenza del manganese nei globuli sanguigni del bove, per la colorazione rosso ametista del liquido.

Avendo sottoposto all'azione dell'acido azotico e biossido di piombo la cenere rossa dei globuli senza il preventivo trattamento acquoso si è avuta anco più manifesta la presenza del manganese.

Ricercata la presenza del ferro nella cenere dei globuli sanguigni vi si è palesata manifestissima coll'ammoniaca, col ferrocianuro potassico, ecc.

Dopo questo resultato mi sono procurato chilogrammi 3 di siero di sangue di bove spogliato quanto più è possibile di globuli, ed avente un deciso color giallo.

Questo siero è stato scaldato prima in cassula di porcellana, e dopo essere ridotto a una massa gelatinosa fu passato in cassula di platino ove su un fornello a gas venne scaldato in guisa non solo da carbonizzare ma anco da cinefare il residuo.

La cenere che pesava circa gram. 18 fu trattata con acqua per spogliarla dei sali solubili; per questa operazione si fece altresi manifesto che non era riuscita completa la carbonizzazione.

Il soluto acquoso fu evaporato a secchezza e poi trattato con acido solforico per scomporre i cloruri, e di poi nuovamente evaporato a secco. Agito su parte di questo residuo con biossido di piombo, e su altra con minio, ed in ambedue con acido azotico un po' diluito, non si è mai avuta manifestazione di manganese. Si ebbero bensi segni lievissimi di presenza di ferro col ferrocianuro potassico adoprato in apposito saggio.

Il prodotto della cinefazione insolubile in acqua, e che si mostrava nerastro per un po' di carbone sfuggito all'ossidazione, è stato di nuovo sottoposto alla cinefazione in cassula di platino, al seguito di che ha preso un color ceciato chiaro; trattato poscia in tubo da saggio con acido nitrico, e quindi con acido nitrico diluito a caldo e minio ha dato la manifestazione del manganese. Ricercato il ferro sopra una porzione di questo residuo color ceciato chiaro la presenza di un tal metallo si è fatta manifestissima ai suoi ordinari reattivi.

Raffrontando le ceneri dei globuli a quelle del siero insolubili in acqua, sotto egual peso, il manganese si mostra più copioso in quelle dei globuli che in quelle del siero.

La conclusione ultima di queste ricerche sul sangue del bove si è che il manganese esiste tanto nei globuli sanguigni che nel siero, come in ambedue queste parti si trova anco il ferro; che sotto egual peso di ceneri di globuli e di parte insolubile in acqua di ceneri del siero il manganese come il ferro esistono più copiosi nelle ceneri dei globuli che in quelle del siero.

## II.

# Carattere spettroscopico della soluzione ammoniacale di carminio, di cocciniglia e di altre sostanze.

•

Nell'occasione di fare apprendere agli studenti che praticano il laboratorio i caratteri spettroscopici del sangue, venne in pensiero di preparare una soluzione di carminio per mescolarla ad albumina, e fare con tale miscela delle macchie su tessuti da sottoporsi allo esame dei praticanti. Prima però di arrivare a questo punto si volle sottoporre allo spettroscopio il soluto ammoniacale di carminio, e con sorpresa, ignari che altri avesse notato un tal fatto, si vide che il medesimo dà due bande oscure o di assorbimento fra le righe di Frauenhofer D ed E al pari del sangue, e più precisamente una sul grado 8°, l'altra dal 9° al 10° di uno spettroscopio che ha una scala di gradi 20° e in cui la linea caratteristica del sodio cade sul grado 7°,7.

Quindi con tale spettroscopio, dalla posizione delle linee di assorbimento riuscirchbe impossibile distinguere la soluzione di carminio ammoniacale da quella del sangue.

Ulteriori ricerche hanno dimostrato che il soluto acquoso di cocciniglia non dà bande oscure allo spettroscopio, però se vi si aggiunge ammoniaca tanto da far prendere al soluto un colore rosso tendente al violaceo appariscono tosto le due bande oscure della soluzione ammoniacale del carminio.

La soluzione di muresside ha dato una banda oscura da 7°,5 a 10°; l'aggiunta della potassa, in dose da volgerne il colore al violaceo, non ne cambia il carattere spettroscopico.

Il decotto di robbia è inattivo allo spettrescopio, anco dopo l'aggiunta d'ammoniaca.

## Urea nei prodotti di decomposizione dell'acido cianidrico acquoso.

Nel giornale il *Nuovo Cimento*, t. XVIII, annunziai che esaminando le materie solubili in acqua del prodotto di decomposizione non violenta dell'acido cianidrico acquoso, vi avevo rinvenuto la urea.

Avendo lasciato una porzione di quel soluto acquoso in un cilindro semplicemente coperto da un imbuto e questo da lamina . di vetro, ho trovato in quest'anno evaporato il liquido, e al fondo del vaso un residuo solido formato in parte da materia bruna amorfa, e in parte di cristalli, leggermente gialli, che alla forma, al sapore, all'azione sulla soluzione di essi dell'azotato mercurico, del cloruro mercurio con potassa ecc., si sono mostrati con tutti i caratteri dell'urea. Quindi quel fatto, da me primamente osservato, riceve oggi nuova conferma.

## IV.

## Sul metodo del Dottor Pelloggio per scoprire jodo allo stato di joduro.

Il Dottor Pelloggio, t. III, serie 2<sup>a</sup> del *Nuovo Cimento* 1870, pubblica il suo nuovo metodo che consiste nel sottoporre il liquido in cui è da ricercarsi il joduro alla corrente elettrica, dopo averlo addizionato di colla d'amido e leggermente acidulato con acido cloridrico.

Questo metodo venne nel laboratorio adoperato per svelare il jodo in orine d'individui sottoposti alla cura col joduro di potassio.

In una sperienza fu adoprata l'orina emessa da un individuo che due ore innanzi aveva preso joduro di potassio gr. 0,230. Col metodo Pelloggio il jodo si offri manifestissimamente e pochi istanti dopo l'azione della corrente: venne diluita detta orina con tre volte il suo volume d'acqua e non ostante la colorazione blù manifestossi attorno al filo di platino costituente il polo positivo. Altra` porzione di detta orina venne diluita con 15 volte il suo volume d'acqua e allora la colorazione blù non si manifestò in nessun modo, quantunque la corrente elettrica passasse a traverso il liquido e si facesse continuare per due ore. In questa orina però diluita con 15 volte il suo volume d'acqua la presenza del jodo manifestavasi debolmente coll'amido e acqua bromata, più manifestamente col solforo di carbonio e acqua bromata.

Altra esperienza fu eseguita sopra orina emessa dallo stesso individuo 12 ore dopo l'ingestione di gr. 0,333 di joduro potassico; il metodo del D. Pelloggio non fu capace svelarvi la presenza del jodo, l'altro a solfuro di carbonio e acqua bromata sì.

Una terza esperienza fu praticata su orina derivante da altro individuo che aveva ingeriti gr. 0,150 di joduro potassico quattro ore innanzi di emettere l'orina stessa. In questo caso il metodo Pelloggio svelò il jodo, ma quando questa orina venne diluita con tre volte il suo volume di acqua, la corrente elettrica adoprata nel modo già indicato non valse più a manifestare il jodo, mentre questo metalloide appariva col solfuro di carbonio e acqua bromata.

Quest'ultima esperienza non sta in opposizione colla precedente tutte volte che si tenga in conto in ambedue la differenza del tempo decorso dalla ingestione del joduro di potassio alla raccolta dell'orina da sottoporsi all'esame.

Dalle fin quì esposte esperienze resulta adunque che, almeno rispetto all'orina, il metodo del Dottor Pelloggio riesce inferiore, per sensibilità, a quello a colla d'amido e acqua bromata, e all'altro a solfuro di carbonio e acqua bromata.

A tutte queste esperienze ha preso parte l'assistente alla scuola di chimica sig. Carlo Giannetti, e ad alcune gli studenti Pilacci, Bizzarrini, Masini, Paoli e Rossi.

Fatti per servire alla storia del solfuro di carbonio.

## Nota di FAUSTO SESTINI (1)

I.

Azione dell'acqua sul solfuro di carbonio.—Solubilità del solfuro di carbonio nell'acqua.

Il solfuro di carbonio non è affatto insolubile nell'acqua come si crede. Infatti tenendo a contatto, ed agitando spesso, litri 8, 690

(1) La presente nota non è che un estratto di una Memoria che sarà più tardi pubblicata per intero.

di acqua con 30 c.c. di solfuro carbonico alla temperatura di 20° a 23° per 18 giorni di seguito; e misurando ogni giorno alla stessa ora il volume del solfuro carbonico ho potuto constatare: 1° che nei primi 9 giorni il volume del solfuro carbonico diminuì di 11, c.c; 2° che nei susseguenti tre giorni, nei quali tenni la miscela alla luce diffusa come nei primi 9 giorni, il solfuro di carbonio diminuì di c.c. 1, 4; 3° che negli ultimi 5 giorni, nei quali operai, in luogo oscuro, diminuì di c.c. 0, 6 solamente.

A contatto dell'acqua il solfuro di carbonio in parte si scioglie. in piccola parte va lentamente scomponendosi. Il coefficiente di scomposizione alla luce diffusa fu di c.c. 0, 35 al giorno, nell'oscurità di c.c. 0, 12. Per ciò detraendo dagli 11, c.c. di solfuro carbonico scomparso all'occhio nel primo periodo, 3,15 (=0,35 > 9)rimangono c.c. 7, 85 di solfuro carbonio discioltosi nell'acqua alla temperatura di 20°. Ma altre esperienze hanno dato per resultanza, cifre un po' maggiori, e perciò si può dire che l'acqua scioglie circa  $\frac{1}{4000}$  del suo peso di solfuro carbonico.

La soluzione acquosa satura di solfuro di carbonio posta a distillare, dà nei primi momenti della distillazione del solfuro di carbonio inalterato. Essa ha odore simile a quello della sostanza che tiene disciolta; sapore un pò bruciante; e non contiene che gr. 0,002 circa di idrogeno solforato per litro.

## II.

## Reazione degli idrati alcalino-terrosi sul solfuro di carbonio.

Esponendo una mescolanza di acqua, calce idrata e solfuro di carbonio all'azione della luce solare in estate, dopo 6 o 8 ore il liquido si trova ben colorito di rosso giallastro e nella notte si formano alcuni e bellissimi prismi di color rosso arancione.

La medesima reazione ha luogo in due sole ore scaldando il solfuro di carbonio con latte di calce con b. m. verso 50°. Se si filtra il liquido caldo col raffreddamento non si depongono i bei prismi ora ricordati: invece questi si formano subito quando al liquido filtrato e freddo si aggiunge della calce idrata.

Il bel composto rosso è una nuova combinazione rappresentata dalla formola  $3(CaH_2O_2)$ +CaS<sub>3</sub>C+7H<sub>2</sub>O, che sarà descritta in seguito insieme con altri composti consimili.

Nella reazione della calce idrata con il solfuro carbonico si forma

solfocarbonato di calcio, il quale poi si combina alla calce idrata. La formazione del solfocarbonato di calcio, viene spiegata dalla seguente equazione:

 $3(CaH_2O_2) + 3(CS_2) = 2(GaS_3C) + 3CaCO_3 + 3H_2O.$ Solfocarbonato di calcio.

La formazione del solfocarbonato è preceduta da quella del solfuro di calcio.

L'idrato di bario si comporta in tutto e per tutto, come quello di calcio e dà origine ad una combinazione gialla cristallizzata in prismi corti.

L'idrato di stronzio e quello di magnesio agiscono come gli altri due idrati alcalino-terrosi (il secondo assai debolmente); ma non danno origine a composti cristallizzati.

# III.

# Ricerca del solfuro di carbonio.

Della reazione chimica si ben determinata e caratteristica degli idrati alcalino-terrosi, sul solfuro di carbonio traggo partito per la ricerca del solfuro carbonico.

Rinchiudendo in un recipiente con tappo a smeriglio 1, c.c. di solfuro carbonico 10 c.c. di acqua, 5, c.c. di latte di calce; scaldando per due ore tra  $45^{\circ}$  e  $50^{\circ}$  C. la mescolanza, e poi lasciando raffreddare, dapprima si ha il coloramento del liquido in rosso, e poi i bellissimi prismi rossi di solfocarbonato di calcio unito con calce idrata. Lo stesso si consegue anche con c.c. 0, 5 di solfuro carbonico.

Unendo 10 c.c. di soluzione acquosa satura di solfuro carbonico con lissivia di potassa caustica, e scaldando il miscuglio a 50° C, dopo 5 soli minuti, si ha coll'acetato di piombo un abbondante precipitato nero di solfuro. La reazione medesima si consegue anche esperimentando con soluzione acquosa saturata di solfuro carbonico allungata con 10 volte il suo volume di acqua pura; cosicchè per tal modo si può scoprire anche una sola decimillesima ( $\frac{1}{40000}$ ) parte di solfuro di carbonio.

Dal Laboratorio Chimico del R. Istituto Tecnico di Udine.-4 Luglio 1871.

, 475

V. v. ZEPHAROVICH—Die....I cristalli di Cerussite di Kirlibaba nella Bukowina.

L'autore ha sottoposto all'esame cristallografico gran numero di perfettissimi cristalli di *Cerussite* provenienti dalle miniere di Galena di Kirlibaba nella Bukowina ove s'incontrano sovra Micaschisto in decomposizione o sovra una roccia quarzosa. Da una lunga serie di esattissime misure goniometriche si deducono le costanti cristallografiche:

#### a:b:c::1.6396:1:1.1852

assai ben concordanti con quelle da altri autori adottate.

I cristalli di Kirlibaba sono sempre gemini secondo la legge per la quale è asse di rivoluzione la normale ad una faccia del prisma verticale 410, e presentano le forme semplici 004, 400, 040, 402, 401, 201, 301, 404, 440, 340, 441 e 737 di cui l'ultima è nuova.

(Sitzungsberichle der k. k. Akad. d. Wissensch. in Wien vol. 62, 1<sup>a</sup> p. fasc. d'ottobre 1870). G. VOM RATH-Mineralogische Mittheilungen. Continuazione IX.

In questa nona continuazione delle • comunicazioni mineralogiche • dal chiaro autore pubblicate troviamo:

1. Una elaboratissima memoria sul sistema cristallino della Humite del Mte. Somma, Si sa che lo Scacchi (1) circa venti anni fa, pubblicava sullo stesso argomento un importante scritto, nel quale dimostrava doversi i cristalli di Humite summentovati dividere in tre tipi. Ecco in poche parole i principali risultati ottenuti dal mineralista napoletano. Le numerose combinazioni della Humite possono derivarsi da una medesima forma primitiva; sciegliendo per tale una piramide di uno dei 3 tipi, tutti i simboli delle narie forme osservate su cristalli di questo stesso tipo diventano semplicissimi; ma volendo riferire alla stessa forma primitiva i cristalli spettanti agli altri due lipi, alle forme di questi si convengono simboli complicatissimi, men. tre sciegliendo per ogni tipo quale (orma primitiva una piramide del tipo stesso, i simboli delle forme diventano semplici per tutti tre i tipi. La diversità delle tre forme primitive si svela però soltanto nel rapporto di uno dei tre assi cristallografici agli altri due, conservando questi ultimi in tutti i tipi lo stesso rapporto fra di loro. Tale singolare fatto è in relazione colla natura chimica della Humite. Il vom Rath occupandosi dello studio cristallografico del suaccennato minerale si accorse, che l'importante scoperta dello Scacchi non fu sufficientemente apprezzata da tutti i mineralisti, e forse perfino messa in dubbio; ond'è che si decise a pubblicare le sue dettagliate ricerche che mettono in piena luce l'interessante fatto dallo Scacchi osservato, e non poco aggiungono a ciò che si sapeva finora delle forme cristalline del minerale in discorso. Diamo qui sotto un breve sunto del lavoro di vom Rath rimandando il lettore per ulteriori dettagli alla memoria stessa.

A. Qual forma primitiva dei cristalli del primo tipo fu scelta, d'accordo collo Scacchi, una piramide delle dimensioni a:b:c::1.06028:1:4.40131 (2).

(1) Memorie della R. Acc. delle scienze di Napoli 1852, p. 241-273.

(2) L'autore orienta i cristalli in modo che il maggior asse orizzontale a (x) è diretto verso l'osservatore. Introducendo la notazione del Miller in vece di quella del Weiss dal v. Rath adottata, conserviamo tale orientazione resa necessaria dalla singolare emiedria dei cristalli del  $2^{\circ}$  e  $3^{\circ}$  tipo.

 Oltre alla forma primitiva
 111 si conoscono:

 2 piramidi della zona
 [110]: 112 \* (1), 113

 5
 •

 [210]: 122, 124, 126, 128, 1.2.10

 3 prismi verticali
 : 120, 110 \*, 320

 5
 •

 5
 •

 2
 orizzontali della zona [010]: 101, 102, 103, 104, 103

 3
 •

 4
 13 pinakoidi

 : 100, 010, 001.

Le sostanze cristallizzate nel sistema trimetrico presentano sovente geminati per cui asse di geminazione è la normale ad una faccia d'un prisma di circa 120°.

A tale condizione soddisferebbero i due prismi orizzontali 307 e 107 del primo tipo della Humite, ed infatti si osservano gruppi composti di 2 o 3 individui e formati secondo ambedue queste leggi.

B. I cristalli del *secondo tipo* svelano, quasi senza la menoma eccezione, una singolare emiedria, per la quale alcune piramidi trimetriche si presentano sotto forma di emipiramidi o prismi inclinati anteriori e posteriori. Ne risulta una simmetria apparentemente monoclina, benchè gli elementi cristallografici conservino perfettamente il loro carattere trimetrico.

Adottando per forma primitiva una piramide delle dimensioni:

## a:b:c::1.08028:1:3.14379

si hanno le seguenti forme nel secondo tipo:

2 piramidi della zona [110]:111, 113

4	•	,	[210] : 121, 123, 125, 127
2	,	•	[230] : 321, 325
3	prismi	orizzontali	[010] : 101, 303 •, 103
2	•	•	[100] : 012, 014 *
2	pinakoi	di	:001, 010.
Sca	c <mark>chi os</mark> s	ervò ancora	il pinakoido 400.

Fra le sudette forme sono quasi sempre emiedriche le piramidi delle zone  $[\overline{230}]$ e  $[\overline{230}]$  osservandosi di 121 e 123 soltanto le quattro facce nei cui simboli il primo e terzo indice sono di ugual segno, e di 123, 127, 321, 325 invece le quattro altre nei cui simboli il primo e terzo indice sono di segno contrario. Accade però in alcuni pochi casi che 123, 123 e 127 entrano in combinazione con tutte le loro facce. Sovente anche la piramide 113 è emiedrica. Si osservano geminati secondo le due leggi: asse di geminazione la normale a  $\overline{103}$  ( $\overline{103}$ ) ovvero a  $30\overline{3}$  ( $\overline{303}$ ), due prismi della zona [010] ad angolo di circa 120°. Diversamente da ciò che si osserva nel 1° e 3° tipo, i cristalli del 2° tipo presentano grandi irregolarità nella loro formazione.

li Kokscharow esaminando poco fa, i cristalli di Condrodite di Pargas in Finlandia, potè constatare l'identità della loro forma cristallina con quella della Humite del 2º tipo.

C. Per i cristalli del *terzo tipo* l'autore scelse qual forma primitiva una piramide delle dimensioni:

a:b:c::1.08028:1:5.65883.

(1) Le forme segnate con • furono per la prima volta descritte dal vom Rath. 61

# 478

I numerosi cristalli spettanti a questo gruppo presentano.

4	piramidi	della zona	[110] : 111, 113, 115, 117
8	•	,	[210] : 121, 123, 125, 127, 129, 1. 2. 11, 1. 2. 13, 1. 2. 15
4	,	•	[320] : 236 *
3	•		[230] :324, 323, 329
5 1	orismi or	izzontali	[010] : 101, 103, 105, 107, 109 *
3	•		[100] : 012, 014, 016
ed i 3	pinakoidi	i	": ±00, 040, 00£

Fra tali forme sono sempre emiedricke le piramidi delle zone [210] [320] e [230], mentre quelle della zona [110] si presentano esclusivamente oloedriche. I gemini sono formati secondo la legge: asse di geminazione la normale a 103; però, ad analogia del 2° tipo, il carattere monoclino delle combinazioni fa sì che i geminati si presentano con aspetto diverso secondo che l'asse di rivoluzione è normale a 103 (103) ovvero a 103 (103), i quali casi si verificano ambedue in natura.

Dalle cose sovraesposte segue che rimanendo uguali gli assi orizzontali nei tre tipi, quelli verticali stanno fra di loro nella proporzione

# 1 : II : III :: 7/9 : 5/9 : 1.

Riferendo ora le forme dei 3 tipi alla stessa forma primitiva (quella adottata per i cristalli del 3° tipo) si può calcolare la quarta colonna del seguente quadro, dal quale si rileveranno meglio le relazioni esistenti fra un tipo e l'altro (1).

Tipo I	Tipo II	Tipo Ilt	Simboli ridotti alla forma primi- tiva del 3º tipo
411	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c} \pm 411 & . & . \\ - & . & . \\ \pm 413 & . & . \\ \pm 415 & . & . \\ \pm 415 & . & . \\ \pm 417 & . & . \\ + 421 & . & . \\ - 423 & . & . \\ - 427 & . \\ - 427 & . \\ - 427 & . \\ + 129 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 & . \\ - 4245 &$	= 1 1 1 1 $= 779$ $= 559$ $= 7.7.18$ $= 1 1 3$ $= 7.7.97$ $= 1 1 5$ $= 5.5.97$ $= 1 1 7$ $= 5.10.9$ $= 7.14.18$ $= 1 2 3$ $= 1 2 5$ $= 7.14.36$ $= 5.10.27$ $= 1 2 7$ $= 1 2 7$ $= 1 2.7$ $= 1 2.11$ $= 5.10.63$ $= 7.14.94$

(1) Le forme oloedriche del  $2^\circ$  e  $3^\circ$  tipo sono segnate con  $\pm$ , quelle emiedriche le cui 4 facce hanno per simboli generali h k l, h k l, h k l, con +, quelle emiedriche invece, le cui facce hanno per simboli generali h k l, h k l, h k l, con -.

Tipo I	Tipo II	Tipo III	Simboli ridotti alla forma primi- tiva del 3º tipo
	$ \begin{array}{c} -321 \\ -325 \\ \pm 101 \\ \pm 305(piano di geminazione) \\ \pm 403 \\ \pm 103 \\ \pm 103(piano di geminazione) \\ \pm 012 \\ \pm 014 \\ - \\ - \\ \pm 014 \\ - \\ - \\ - \\ - \\ - \\ - \\ - \\ - \\ - \\ -$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c} = 2 \ 3 \ 6 \\ = 3 \ 2 \ 1 \\ = 15.10.9 \\ = 3 \ 2 \ 3 \\ = 3 \ 2 \ 3 \\ = 3 \ 2 \ 3 \\ = 3 \ 2 \ 3 \\ = 3 \ 2 \ 3 \\ = 10 \ 1 \\ = 7 \ 0 \ 9 \\ = 5 \ 0 \ 9 \\ = 7.0.48 \\ = 10 \ 3 \\ = 7.0.27 \\ = 7.0.36 \\ = 5.0.27 \\ = 7.0.45 \\ = 10 \ 7 \\ = 0.7.9 \\ = 0.5.18 \\ = 0.7.45 \\ = 0.5.36 \\ = 1 \ 2 \ 0 \\ = 110 \\ = 3 \ 2 \ 0 \\ = 110 \\ = 3 \ 2 \ 0 \\ = 3 \ 2 \ 0 \\ = 3 \ 2 \ 0 \\ = 3 \ 2 \ 0 \\ = 3 \ 2 \ 0 \\ = 3 \ 2 \ 0 \\ = 3 \ 2 \ 0 \\ = 1 \ 10 \\ = 3 \ 2 \ 0 \\ = 3 \ 2 \ 0 \\ = 1 \ 10 \\ = 3 \ 2 \ 0 \\ = 1 \ 10 \\ = 3 \ 2 \ 0 \\ = 1 \ 10 \\ = 3 \ 2 \ 0 \\ = 1 \ 10 \\ = 3 \ 2 \ 0 \\ = 1 \ 10 \\ = 3 \ 2 \ 0 \\ = 1 \ 10 \\ = 3 \ 2 \ 0 \\ = 1 \ 10 \\ = 3 \ 2 \ 0 \\ = 1 \ 10 \\ = 3 \ 2 \ 0 \\ = 1 \ 10 \\ = 3 \ 2 \ 0 \\ = 1 \ 10 \\ = 3 \ 2 \ 0 \\ = 1 \ 10 \\ = 3 \ 2 \ 0 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \ 10 \\ = 1 \ 10 \\ = 1 \ 10 \ 10 \\ = 1 \ 10 \ 10 \ 10 \\ = 1 \ 10 \ 10 \ 10 \ 10 \ 10 \ 10 \ 10 $

Dal quadro si deduce: a) che, compresi i 3 tipi, la Humite presenta, oltre ai 3 pinakondi.

9	piramic	li della zona	[110]	
16	•	•	[210] di cui una comuns al 2° e 3° tipo	
4	•	•	[320]	
4	•		[230] di cui una comune al 2° e 3° tipo	
12	prismi	o <b>rizz</b> ontali	[010] di cui due comuni ai 3 tipi, come piani di gen	aina-
zione	al 1º e	2°, come fac	ccia esterna al 3º tipo	
8	•	•	[400]	
3	•	verticali	•	

b) che i piani di geminazione sono identici nei tre tipi.

Egli è evidente che la diversità dei tre tipi deve essere in intima relazione colla loro chimica composizione. Le analisi eseguite dal Rammelsberg condussero questo scienziato ad ammettere per il silicato di magnesia della Humite la formula

## Mgs Si3 Oi4

Sostituendo a parte dell'ossigeno variabili quantità di fluoro, si ottengono per i 3 tipi della Humite e per la Condrodite (analisi Rammelsberg) le formule

> Tipo III Mg48 Si48 O82 F4 I Mg48 Si48 O81 F6 II Mg48 Si48 O80 F8 Condrodite Mg48 Si48 O78 F42

479

\_\_\_\_

Prima di terminare la sua interessante memoria l'autore chiama l'attenzione dei dotti sulla grande ana logia che vi ha fra la morfotropia del Groth (1) ed i fatti osservati sui cristalli della Humite.

Nella stessa nona continuazione delle sue • comunicazioni mineralogiche • il **rom** Rath descrive:

2. Cristalli di *Monazite* trovati in un masso di Sanidino del lago di Laach nell'Eifel, i quali, conservando la notazione del *Miller*, presentano le forme 111, 101, 101, 011, 110, 100, 010. Da esatte misure si deducono le costanti cristallografiche

#### a:b:c::0.96589:1:0.92170

angolo a,  $c = 103^{\circ} 28'$  (angolo delle normali a  $100,001 = 76^{\circ} 32'$ ).

Paragonando la Monazite alla Turnerite l'autore dimostra l'identità delle loro forme cristalline.

3. Cristalli di *Babingtonite* di Herbomseelbach nel Nassau che presentano le forme 100, 010, 001, 101, 210, 140, 320, 011, 011, adottando l'orientazione e la forma primitiva del *Dauber* (2), e sono accompagnati da Quarzo, Calcare, Beudantite, e livaite della combinazione 110, 210, 120, 040, 100, 111, 102 (ovvero 201?) (3).

4. Un cristallo di Albite di Schmirn nel Tirolo, sul quale si potè constatare col mezzo di esatte misure, che il prisma verticale della Albite non è simmetrico, formando 010 angoli disuguali colle due facce adiacenti 110 e 110 (orientazione dello Schrauf) (4).

5. Un cristallo di *Monticellite* del Mte. Somma della combinazione 111, 122, 110, 120, 101, 102, 100. Le misure dall'autore istituite confermano i risultati altra volta dal *Brooke* ottenuti, essendo stato trovato

> l'angolo  $122, \overline{122} = 38^{\circ} 13' (38^{\circ} 12' Brooke)$ e  $122, 120 = 34^{\circ} 39' (35^{\circ} id.)$

Dai quali risultati si calcola a: b:c::1:0.867378:1.15138 Paragonando tali costanti a quelle dell'Olivina che secondo Kokscharow (3) sono:

a : b : c :: 4 : 0.934505 : 4.17303

(1) Vedi Gazzetta chimica 1871, fasc. 1 e 2 p. 84.

(2) Ann. di Pogg. vol. 94, p. 402 e vol. 135, p. 583.

(3) L'autore dà i due simboli  $\infty a:b:\frac{1}{2}c$  (Weiss) ed e  $\frac{1}{2}$  (Descloizeaux) come identici. Evidentemente uno dei due è erroneo, corrispondendo  $\infty a:b:\frac{1}{2}c$  a e  $\frac{2}{2}(102)$  ed e  $\frac{1}{2}(201)$  al simbolo  $\infty a:b:2c$ .

(4) Atlas der Krystallformen des Mineralreichs. Vienna, 1865, 4° gr.

(5) N. v. Kokscharow. Ueber der Olivin aus dem Pallaseisen. Mém. de l'Acad. imp. des sciences de St. Pétersbourg. XV,  $n^{\circ} 6$ .

si trova che il rapporto a:c è poco diverso per i due minerali, mentre

## b (Monticellite): b (Olivina):: 14:15

6. Cristalli di *Calcare* di Alston Moor nel Cumberland che presentano lo scalenoedro 503 forma rarissima nel Calcare.

(Annali del Poggendorff. Supp. vol. V, p. 321-444).

G. STRUBVER-Note m ineralogiche. (Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino, vol. IV-Adunanza del 16 aprile 1871).

L'autore descrive:

1. Un gruppo geminato di Anortite del Mte. Somma composto di un geminato polisintetico per cui asse di rivoluzione è la normale a 010, e di un individuo semplice che si unisce al primo secondo la legge: asse di geminazione parallelo all'asse delle Y [010].

2. Un cristallo di *Apatite*, proveniente dalla Corbassera in Val d'Ala (Piemonte) della combinazione 111, 101, 211, 312, 513, 100, 221, 110, 411, 17, 12, 7, 321, 210, 311, 412, 322, 401, 533, 611, 431, 510, fra le quali forme è nuova 17, 12, 7.

3. Cristalli di Apatite della miniera del Bottino presso Serravezza in Toscana, che presentano le forme 111, 321, 210, 101, 211, 100, 221.

4. Apatite del Granito di Baveno, ed Arsenopirite di guello di Montorfano.

5. Baritina dell'Alvernia della combinazione 001, 401, 012, 440, 444, 014, 021, fra le quali forme è nuova 021.

6. Baritina di Viala s in Francia, sulla quale si osservarono le forme 400, 010, 004, 140, 310, 230, 420, 101, 012, 011, 032, 111, 223, 112, 113, 114, 115, 116, 144, fra cui 116 e 144 incerte o affatto nuove.

7. Cristalli di Mugnetite di Traversella che presentano l'esacisottaedro 321 perfettamente isolato.

8. Pirite di Meana (Susa) della combinazione  $\pi$  210,  $\pi$  320, 100, 111, 221.

9. Pirite di Peseg (Tarantasia) della combinazione 100, 111,  $\pi$  210,  $\pi$  430,  $\pi$  12. 7. 0,  $\pi$  321, 211, 221, fra le quali forme è nuovo il pentagonododecaedro  $\pi$  12. 7. 0.

10. Siderite pseudomorfa di Calcare e Dolomite di Brosso presso Jorea.

G. STRUEVER.

### **Bivista di chimica tecnica**

1NDICE. - 1. Gomma del Perù. - 2. Lacca trasparente d'anilina. -3. Lavorazione dell'a cque di lavature delle fabbriche di garancina. - 4. Colorazione delle penne e piume. - 5. Colori d'anilina. -6. Industria dei fammiferi. - 7. Purificazione dell'acqua. - 8. Imbibizione del legno. - 9. Oleometria. - 10. Processo di diffusione per l'estrazione del sugo di barbabietole nelle fabbriche di zuccaro. - 11. Fabbrica di siroppo d'amido. - 12. Ramié fibra tessile. - 13. Tela impermeabile all'acqua. - 14. Doratura e argentatura della seta. - 15 Tintura della seta. - 16. Cuojo artificiale. - 17. Constatazione del valore delle argile refrattarie. - 18. Bronzo con fosforo. - 19. Concorsi a premii. - 20. Idustria del ferro.

1. Sotto il nome di gomma del Perù si trova in commercio una sostanza che viene raccomandata per ispessire i colori nella stamperla di stoffe. E. e A. Dolfus in Mulhausen istituirono recentemente alcune ricerche sulla applicazione tecnica di tale gomma: i principali risultati fin qui ottenuti sono i seguenti. La gomma del Perù è la radice polverizzata di una specie di *asphodelus* una liliacea che si incontra principal-

mente sulle montagne del Libano. Il processo di polyerizzazione ha per scopo di raggiungere la maggior possibile suddivisione e di allontanare in pari tempo tutte le parti legnose che non si possono utilizzare. La polvere ottenuta è di color bruno; si gonfia a contatto dell'acqua sciogliendovisi imperfettamente: alla temperatura dell'ebollizione si trasforma in colla che rassomiglia all'adragante: è però più attaccaticcia e più colorata di questa ultima. La gomma del Perù contiene 30 per 100 di materie legnose insolubili le quali sono di imbarazzo allo stampatore. Onde impiegarla bisogna farla bollire pe 2 ore e così in alcuni casi siottiene una colla che si può conservare discretamente a lungo: dico in alcuni casi perchè in commercio si trovano campioni di gomma del Perù che posseggono una grande diversità nel potere di ispessimento dei colori, e nelle capacità di conservazione; in molti tentativi fatti allo scopo di impiegare la gomma del Perù invece della gomma del Senegal i colori d'anilina (e fra questi il violetto e il solferino) diedero migliori risultati per la stampa della lana: questi colori aumentavano d'intensità ma presentavano striature e poca uniformità quando servivano di fondo; il successo dipende dall'abilità dello stampatore. Nelle stamperie di lana e di cotone la gomma del Pert può dare in speciali casi buoni risultati poichè essa possiede un potere di spessimento decuplo di quello della gomma del Senegal mentre il prezzo è molto meno che decupio. Così i risultati economici ottenuti pei colori di moda, come il grigio, il bruno di catedru, il fulvo, il violetto di garance e l'arancio di bricromato su fondi monocromatici furono soddisfacenti poichè con 35 a 40 gr. di materia gommosa per litro si ebbero colori abbastanza ispessiti, i quali presentavano poi il vantaggio di sgommarsi facilmente e di non esercitare un'azione riduttrice sulla materia colorante. Ma il fondo non è in generale così conforme come si osserva con altri mezzi di ispessimento specialmente su tessuti alguanto grossi.

Onde togliere alla gomma del Perù gli inconvenienti succitati, e conservarle in pari tempo i vantaggi che essa presenta su altri mezzi analoghi di ispessimento Schoeffer consigliò una leggiera torrefazione che ora è praticata con successo da molti venditori di gomma del Perù, Strilacx d'Amburgo la eseguì pel primo e la materia torrefatta ch'egli pose poscia in commercio fu da lui chiamata Bassorabina. È di un colore un po' più carico della gomma del Perù e contiene maggior copia di materie solubili: bollita con acqua depone dopo alcune ore il 20 p. 100 di materie insolubili; dopo due giorni si separano le soluzioni meno dense e si ottiene così un liquido mediocremente denso che si può conservare intatto per alcuni giorni trascorsi i quali inacidisce; nella stampa della lana la Bassorabina fornisce colori un po' più torbidi della gomma del Perù, ma i colori si stampano meglio: sul cotone si ottengono eguali risultati: però la Bassorabina ispessisce meglio: 30 gr. per litro bastano per la stampa di fondi monocromatici: si può impiegarla con tutti i mordenti ad eccezione del sottoacetato di piombo che la coagula. I mordenti neutri di alumina, ferro, piombo diventano più intensi mediante la Bassorabina che con altri mezzi di ispessimento. In fine l'introduzione della Bassorabina può ritenersi come un pregevole acquisto per gli stampatori invece della gomma del Perù : il suo basso prezzo la fa preferire all'adragante, all'amido, al leicoma, e per alcune specie di stampati p. e. per la stampa di fondi monocromatici su stoffe leggiere e per disegni poco complicati (p. e. disegni a larghe striscie) la Bassorabina può essere vantaggiosamente impiegata. Ciò che resta ancora a desiderarsi è l'eliminazione delle materie insolubili senza pregiudizio del suo potere d'ispessire i colori, questo risultato assicurerà il successo industriale (Deut. Ind. Zeit, 1871, 184) del nuovo prodotto.

2. Sotto il nome di lacche d'anllina si intendono delle soluzioni di colori d'anilina in soluzioni alcooliche di resine; questi liquidi distesi sul vetro vi depongono in breve tempo uno strato trasparente colorato che è molto aderente alla superficie del vetro e perfettamente liscio: tale procedimento è impiegato recentemente per colorare occhiali, cilindri di lampade, vetri da finestra e da porta ed è molto apprezzato dai

, Digitized by Google

fabbricanti di vetri colorati. Ferd. Springmühl ha eseguite in questo soggetto molte ricerche che sono comunicate nella Muster Zeitung di Berlino. Egli prepara separatamente le soluzioni di resina e di colore d'anilina ed ottiene così soddisfacentissimi risultati. La qualità della resina e della soluzione di coloi d'anilina varia a seconda del bisogno; la soluzione di resina (generalmente lacca imbiancata) si ottiene trattando la resina in polvere con alcool a 90-93° cent. entro vasi chiusi, filtrando dopo 24 ore attraverso amianto ed evitando il più possibile il contatto dell'aria. Separatamente si eseguisce la soluzione di color d'anilina a cui si aggiunge a seconda del caso un po' d'acido acetico: la miscela della soluzione colorante colla soluzione resinosa si eseguisce al momento dell'applicazione. Springmühl ha anche ottenuto bellissimi strati colorati affatto trasparenti adoperando il collodion invece della resina: in tal caso alla soluzione di color d'anilina si aggiunge alquanto etere. È inutile dire che questo processo permette di ottenere disegni a piacimento cioè di distribuire il colore sulia superficie del vetro come meglio pare all'operatore. (Deut. Ind. Zeitung 1871, 215)

3. Le acque di lavatura proveniente dalle fabbriche di garancina contengono insieme ad acido solforico, a solfato di calce, ad acido ossalico ed a derivati pectici anche una certa dose di materia colorante; queste acque di lavatura sono condotte di solito dai canali di scolo entro acque correnti, iu seno alle quali si separa a poco a poco un precipitato abbondante d'aspetto gelatinoso e di color grigiorosso il quale prontamente si decompone svolgendo l'odore delle materie animali in putrefazione. L'estensione delle fabbriche di garancina avendo in questi ultimi anni acquistato considerevoli proporzioni, il notato inconveniente nelle acque fluviatili crebbe a tal punto da reclamare l'attenzione degli industriali e più ancora delle autorità sanitarie. Pernod proprietario della fabbrica di garancina a Pontet presso Avignone, studiò l'argomento e giunse a trovare un me todo mediante il quale riesce ad estrarre dalle acque di lavaggio le materie utili che ancor contengono, cioè garancina ed acido ossalico e di questo risultato di cui de vono rallegrarsi tutti, sia per il riguardo economico sia per quello igienico vogliamo ora dare un breve cenno. Il processo di Pernod consiste semplicemente nella precipitazione delle acque di lavatura mediante la calce e nel successivo riposo del liquido così trattato. Con questo trattamento Pernod giunge ad eliminare dalle acque suddette l'acido ossalico che colla ripetuta cristallizazione si ottiene purissimo, e la garancina la guale può fornire nei bagni di tintura bellissime colorazioni simili a quelle ottenute coll'alizarina. Steinbach nel comunicare i precedenti risultati alla società industriale di Mulhouse dichiarò che l'acido ossalico preparato nell'indicata maniera è da considerarsi come puro per gli scopi tecnici e viene impiegato in diverse fabbriche di Alsazia; del pari la materia colorante fornì eccellenti ricavi in rosso, bruno e violetto, i quali colori per la vivacità che presentano sono da paragonarsi a quelli ottenuti con robbia.

4. Nella Reiman's Färber Zeitung 1871 N. 12 leggiamo un procedimento per colorare le piume in *bismark e ponceau*: nel primo caso si fa bollire 125 gr. allume e 250 gr. curcuma e dopo il raffreddamento si collocano nel bagno 1000 gr. di piume e vi si lasciano una notte: all'indomani vengono tolte dai bagno, lavate, e tinte a caldo in un bagno di Visethotz; (4) le gradazioni di tinta si ottengono coll'aggiunta di estratto di legno bleu e rosso bolliti insieme.

La tintura delle penne in ponceau si eseguisce come quella della lana e cioè si impiega acido saccarico, sale di stagno, cocciniglia.

5. Nelle tintorie in cocciniglia C..L. Pfundheller nel giornale • die Wollengewerbe • raccomanda il seguente metodo che convenientemente applicato fornisce quel bel lustro che non si può sempre ottenere con facilità dalla cocciniglia. Per una pezza di stoffa del peso di 10 chilg, si sciolgono 60 gr. di fucsina diamante con 500 gr. di

(1) Il nome corrispondente italiano non essendomi noto, fui costretto ad impiegare il nome originale tedesco. L.G. glicerina; d'altra parte si scalda acqua pura in una caldaia e vi si versa entro la soluzione di fucsina a cui si aggiunge eziandio acido picrico e soda in cristalli. Dopo 15 minuti di ebollizione si introduce nel bagno la stoffa inumidita, si agita, si lascia bollire per mezz'ora dopo di che può essere tolta. Asciugandola subito senza llavaria all'uscita del bagno la stoffa presenta una tinta più vivace.

Pisikney fece patentare in Inghilterra un processo per la fabbricazione di [verde, rosso e nero d'anilina con un sâle di nichel in combinazione con qualche mezzo ossidante. I colori ottenuti con questo metodo possono essere impiegati agli scopi più diversi come tingere, stampare, scrivere, su lana, lino, seta, cuoio, pagtia legno ecc.

(Deut. Ind. Zeit. 1871, 218)

6. In una interessante memoria critica inserita nella Deut. Ind. Zeit. 1871, 213 W-Fessel (l'autore dei trattato dei solfanelli nella Zecnologia di Bolley) discorre sulla questione relativa alla fabbricazione di solfanelli innocui e giunge alle seguenti conclusioni.

1º l solfanelli innocui si accendono meno facilmente degli altri e sono perciò poco stimati dai consumatori.

2º L'innocuità non è assoluta e si può ritcnere che i così detti solfanelli innocui sono solo meno dannosi di quelli fosforici.

3° La loro relativa innocuità non ha alcun effetto finchè non abbiano interamente soppiantato quelli nocivi.

4º Alla igroscopicità e alla difficile combustibilità dei solfanelli innocui si può rimediare col fosforo rosso applicato sullo strofinatojo, ma con ciò si diminuiscono i vantaggi che loro conferisce l'assenza del fosforo.

Una questione in cui sono ancora tanti se e tanti ma può dirsi assai lontana dall'essere matura.

Ancora sull'Industria dei solfanelli innocui troviamo nel • Bayerisches Industrie u. Gewerbe Blatt 1871, 84 • un rapporto del Dr. E. Wiederhole intorno ai solfanelli senza fosforo fabbricati dalla dittà Kalliwoda e comp. a Ortemberg nel Grand Ducato di Baden. Wiederholt così si esprime. • Mentre si crede generalmente che senza l'impiego di • fosforo è impossibile ottenere solfanelli che rispondano ai voluti requisiti, incontria-• mo ora un primo esemplo che mostra l'erroneità di quella asserzione. I componenti • essenziali dei solfanelli di Kallwoda e comp. sono clorato di potassa e iposoffito di • piombo: la miscela di questi corpi fornisce i migliori risultati in pratica. I nuovi • solfanelli in discorso si accendono sempre e con facilità su ogni superficie scabra • e convengono anche pel riguardo economico. La questione dei solfanelli senza fo-• sforo è con questo nuovo trovato entrata in un nuovo studio; e però ben lontano • come dice Iessel dal riuscire a dare lo sfratto a tutti gli altri processi. Questo ha • principalmente la sua ragione in ciò che la gran maggioranza dei consumatori è • soddisfatta degli antichi solfanelli, e d'altra parte il numero di quelli che sanno ap-• prezzare i danni dei solfanelli fosforici è ancora troppo modesto. •

7. A proposito della depurazione dell'acqua mediante il ferro spugnoso di cui la Gazzetta chimica p. 351 accenna il titolo della memoria originale inserita dal Dr. G. Bischof nell'Arch. f. Pharm. crediamo utile comunicare ai lettori le notizie seguenti. L'azione energica esercita dal ferro sulle materie organiche contenute nell'acqua è nota già da qualche tempo, ma i tentativi fatti con ferro fuso, con fili di ferro ecc. non diedero pratici risultati, perchè l'azione era troppo lenta. Mediante filtri semplicissimi riempiti di ferro spugnoso la depurazione dell'acqua si opera con grande celerità e così completamente che si può beverla senza pericolo: l'acqua così filtrata non perde sapore e si conserva a lungo senza intorbidarsi. Il ferro spugnoso si trova in commercio in grandi quantità ed a prezzi moderati. Acque torbide e puzzolenti come pure liquidi di cloaca perdono il loro colore ed odore dopo la filtrazione su ferro spugnoso, e non depongono che deboli dosi di sali calcari dopo un soggiorno d'un mese, mentre le acque non filtrate abbandonano in breve un precipitato filoccoso verdastro che caratterizza la presenza di materie organiche.

### 484

Il Dr. Bischol fece patentare in Inghilterra il suo trovato.

(Deut. Ind. Zeit. 1871, 198)

8. Il colonnello austriaco Libert v. Paradies ottenne nella fine dell'anno scorso un privilegio per un nuovo metodo da lui inventato per l'imbibizione del legno. Sopra i dettagli di questa invenzione non si conosce per anco nulla; per quanto però riguarda il risultato tecnico si sa che i campioni di legno imbevuto presentati dall'inventore furon universalmente lodati per la loro perfezione, e il giuri dell'esposizione di Gratz gli conferì la gran medaglia d'oro stanziata dal governo. Quello che si sa di positivo è che il metodo in discorso è essenzialmente quello dell'americano Robbins il quale consiste nell'effettuare l'imbibizione del legno mediante vapori di catrame. Al punto a cui trovasi oggidi tale questione si può ritenere 1° che finchè non si scoprano materie antisettiche più efficaci, i prodotti di distillazione del carbon fossile contenenti creosoto od acido carbolico sono i migliori e 2° che l'imbibizione con queste materie non è contaggiosa che a patto di introdurle nel legno allo stato di vapore.

Secondo il processo v. Paradies si impiegano per l'imbibizione anche gli olii empircumatici provenienti dalla distillazione del legno il che permette di eseguire l'operazione anche lungi da distillerie di carbon fossile e in quegli stessi luoghi in cui si tagliano le piante destinate a fornire legname da opera: in tal caso non si ha che a distillare i pezzi di rami, tronco o corteccia e tutti quei cascami di legno che si ottengono nella squadratura che viene eseguita prima di trasportare l'albero. All'imbizione secondo il metodo v. Paradies va congiunto un più o meno completo essicamento del legno che diminuisce le spese di trasporto e fornisce ai falegnami un materiale che può essere immediatamente lavorato; l'operazione può essere regolata a piacimento si può ottenere un legno perfettamente imbevuto e ancora umido come è quello impiegato per le costruzioni marine, e si può altresì ottenere un legno secco e poco imbevuto come esigono i falegnami ed ebanisti. A questi è risparmiata la stagionatura del legname poichè il legno verde può acquistare entro pochi giorni una secchezza superiore a quella degli ordinarii legnami staglonati, senza perdere di solidità con questo accelerato stagionamento.

Degli altri vantaggi meno rilevanti di questo nuovo processo, come p. e. la gradevole venatura che ne acquista il legno, la distruzione degli insetti che vi crescono entro ecc. omettiamo qui di parlare salvo a ritornare sull'argomento quando si conosceranno maggiori particolari. (Deut, Ind. Zeit. 1871, 202)

9. A determinare la quantità d'olio contenuta nei semi oleosi Vohl di Colonia propone un istrumento che consta essenzialmente di un estrattore, un bollitore, ed un refrigerante; particolari sul modo in cui è costretto e sulla maniera di usarne sono diffusamente esposti nella memoria originale pubblicata nell'Ind. Zeit. 1871, 224.

10. Già da cinquant'anni Mathieu de Dombasle il nestore degli agricoltori francesi raccomandava la macerazione delle barbabietole in pezzi invece della compressione della polpa ottenuta colle medesime. Ma la difficoltà di lavorazione del sugo ottenuto per macerazione indusse i fabbricanti di zucchero ad abbandonare questo processo, mentre i distillatori lo conservarono sotto forme più o meno alterate—Robert in Seelowitz tentò tutti i mezzi per risuscitare l'idea di Mathieu di Dombasle: questi furono completamente coronati dalla scoperta che si può ancora dire recente del processo di diffusione. Il processo di diffusione per l'estrazione dello zucchero dalle barbabietole fu ed è attualmente praticato da molti fabbricanti e noi mentre comunichiamo ai lettori della Gazzetta in che esso consista vogliamo anche notarne i vantaggi che esso presenta sugli altri congeneri. Ecco le parti principali del processo di diffusione:

1º Ridurre le barbabietole in pezzetti di conveniente grossezza.

2º Sottoporre questi frammenti ripetutamente e per un certo tempo alla diffusione cosicchè i sughi ottenuti dopo ciascuna diffusione vengano sostituiti da altri di minore densità.

62

### 486

3º Il processo di diffusione è favorito sul principio da un certo innalzamento di temperatura; le seguenti diffusioni si eseguiscono a freddo. Bodenbender che ha eseguito ricerche comparative sui prodotti ottenuti mediante la diffusione ottenne i seguenti risultati:

1º Il sugo ottenuto per diffusione contiene essenzialmente minor dose di albumina e di materia estrattiva; avviene guindi realmente l'osmosi ed una depurazione del sugo.

2º La temperatura a cui succede l'osmosi non agisce sulla materia intercellulare.

3º La pectosi non si trasforma in combinazioni solubili.

4º În conseguenza della minor quantità di principii albumin-idi nel sugo, i residui devono essere tanto più ricchi di materie «zotate e possedere quindi un potere nutriente tanto più-elevato.

5° La completa assenza di ogni traccia di fibra vegetale nel sugo ottenuto per diffusione, ciò che costituisce un vantaggio che non è comune cogli altri processi di preparazione del sugo.

Questi sono i più caratteristici tratti del processo di diffusione impiegato nelle fabbriche di zucchero di barbabietola; essi sono abbastanza importanti per attivare l'attenzione di tutti, ma presentano uno speciale interesse per coloro che oggidi pensano ad introdurre in Italia l'industria delle barbabietole: a questi ultimi lo scrivente consiglia lo studio dell'opera Traité de la Fabrication du sucre par le Dr. Stammer — Paris-Lacroix 1871, dalla quale furono tolti i cenni precedenti. Altre informazioni pratiche possono essere fornite dal Giornale Politec. di Dingler 1871 p. 127 in cui si danno i disegni degli apparati di diffusione.

11. Krötcke in Berlino comunica un nuovo metodo speditivo per la fabbricazione del siroppo d'amido. L'innovazione consiste nell'impiegare un po' di acido nitrico insieme all'acido solforico: in questo modo egli dice di aver ottenuto il siroppo in metà del tempo ordinariamente richiesto dall'ordinario trattamento con acido solforico. Se con quest'ultimo processo eseguito in caldaje a vapore sotto pressione il tempo richiesto per fare il siroppo era di  $1 \frac{1}{2}$  ora, col processo Krötcke l'aggiunta dell'acido nitrico riduce la durata dell'operazione a 3/4 d'ora.

Onde dare al siroppo un bel colore chiaro Krötcke impiega adesso oltre il carbone d'ossa anche l'acido solforoso: questo acido contribuisce anche ad impedire la fermentazione nel caso che il siroppo non sia stato cotto abbastanza.

#### (Dingl. Polyt. Journal 1871, 139)

**12.** A proposito del Ramié o fibra tessile della *Bohemeria nivea* e della *B. tenacissima* di cui fa cenno la Gazzetta chimica p. 335, aggiungiano oggi una notizia recentemente pervenutaci ed è che sino dall'anno passato la coltura di quella nuova planta tessile fu intrapresa con buon successo nella Francia meridionale ed in Algeria, e si crede che potrebbesi tentarne la coltivazione anche in altre regioni di Francia.

13. Onde rendere impermeabile all'acqua i tessuti di lino viene raccomandato da parecchi l'impiego di una miscela di sapone grasso resinose di alumina. Le fibre del lino si possono facilmente ricoprire di uno strato di queste sostanze quando si immergano prima in un bagno di solfato di alumina poi in un bagno di sapone ed infine in un bagno d'acqua, dopo di che vengono lisciate mediante un cilindro. Un tessuto di lino così trattato è completamente impermeabile all'acqua e si presta a moltissimi usi ed è da preferirsi all'ordinarta tela perchè si conserva molto più a lungo di quest'ultima senza alterasi. Pel bagno di allume si impiega la soluzione neutra di solfato di allumina che si trova adesso in commercio a buon prezzo: si sciogli i p, di questo solfato in 10 p. d'acqua a freddo. Il bagno di sapone si prepara al momento facendo bollire i p. di colofonia chiara, i p, di soda cristallizzata e 10 p. d'acqua fino a soluzione completa della resina: il sapone di resina così ottenuto è separato con 1/3 p. di sal comune dopo di che vien sciolto in 30 p. di acqua mescolato con 1 p. di sapone bianco e portato all'ebollizione. I saponi di resina del "commercio potrebbero benissimo servire all'uopo se non comunicassero alla tela un leggiero color bruno. L'imbibizione della tela può effettuarsi immergendola successivamente e ripetutamente in tre vasche in cui si trovano le indicate soluzioni.

Il giornale tecnico • Industrie-Blättern • annuncia che in Berlino E. Hiller prepara già da un pajo d'anni tessuti impermeabili molto stimati per la durata e per il buon mercato. Il liquido impiegato da Hiller per l'imbibizione della tela consta di silicato di allumina e di silicato di rame e insieme a dei saponi grassi o resinosi delle medesime basi. Come avvenga l'imbibizione non si sa precisamente, ma si presume che comincerà coll'imbevere la tela di una soluzione di solfato di allumina e di solfato di rame e che quindi la si immergerà in un bagno di vetro solubile e di sapone grasso resinoso, (Deut. Ind. Zeit. 1871, 202).

14. W. Grüne nella Muster Zeitung propone per l'argentatura e la doratura della seta il seguente processo: si immerge la seta in una soluzione (5 per 100) di joduro potassico: effettuata completamente l'imbibizione si leva la seta dal bagno e la si asciuga; la seta asciutta è poi immersa (in luogo oscuro) in un bagno di nitrato d'argento (5 per 100) a cui furono aggiunte alcune goccie di acido nitrico; quindi la si estra e la si comprime fra due fogli di carta bibula: la seta acquista con questo trattamento una tinta gialla di joduro argentico; la si espone quindi uniformemente alla luce e dopo alcuni minuti la si immerge in una soluzione (2 per 100) di solfato di ferro a cui fu aggiunto alquanto acido solforico: si manifesta allora una colorazione grigia dovuta all'argento metallico depositato sulla seta; poi si lava e si asciuga: sfregando poi la tela con un corpo duro e liscio (migliore di tutti il vetro) si ottiene uno specchio metallico molto lacente.

La doratura si pratica immergendo la seta argentata in un bagno debole di cloruro d'oro: l'argento passa allora allo stato di cloruro d'argento, mentre l'oro si depone allo stato metallico: il cloruro d'argento formatosi è quindi eliminato per mezzo dell'iposolfito di soda, e l'oro solo rimane sulla seta; non si ha poscia che a lavare asciugare e sfregare come sopra, onde ottenere la lucentezza metallica dell'oro.

(Deut. Ind. Zeit. 1871, 203)

13. Tra le industrie che dopo lo scoppio della guerra franco tedesca hanno preso una certa importanza in Germania devesi comprendere la tintura della seta e specialmente un ramo di questa, cioè la così detta tintura in nero pesante. Questo genere di tintura era prima della guerra praticato unicamente in Lione e suoi dintorni dove si produceva la più gran parte del filo impiegato in lavori di passamanteria ecc. Oggidi in molti centri industriali di Germania e specialmente in Berlino si ottengono prodotti che secondo il signor Dollfus a cui si devono queste notizie gareggiano coi francesi. Come tutti sanno la maggior parte delle fibre tessili perdono di peso nel tingerle; la seta perde circa 1/4 del suo peso; e siccome la seta si vende a peso perciò ne nasce la necessità di rimedlare a quell'inconveniente mediante un particolare processo di tintura che aumenti notevolmente il peso della seta. Per la tintura in nero pesante si impiega l'espediente di fissare sulla fibra un tannato di ferro che ne aumenta il peso, e si produce quindi il nero mediante un mordente di nitrato di ferro e pirolignito di ferro che precede l'applicazione del legno bleu necessario alla produzione del color nero. Nello stato attuale della cosidetta tintura pesante si può portare l'organzino a 1 chilg. 1/2 per 1 chilg. di seta greggia; la seta da cucire fino a 2 chilg, per ogni chilg, di seta greggia. La tintura pesante si pratica anche pel color bruno, grigio ecc.

Non si può però tacere che questa industria della tintura pesante è una frode che bisognerebbe distruggere anzichè diffondere; il consumatore finisce a pagare per seta ciò che non è se non un sale di ferro. (Deutsche Ind. Zeit. 1871, 208).

16. I cascami provenienti dalla lavorazione del cuojo già conciato furono finora impiegati sia alla fabricazione di ferrocianuro potassico che come combustibile; da qualche tempo invece i medesimi residui sono impiegati in Francia ed in Germania alla fabbricazione del così detto cuoio artificiale o cuir factice. A questo scopo i succitati cascami vengono ben puliti, rammolliti con acqua a cui fu aggiunta della colla od altro mezzo per impastare e quindi la pasta è distesa su lastre di lamiera munite di bordo più o meno alto a seconda dello spessore che si vuol dare al futuro foglio di cuojo: quando si è ottenuto un certo numero di questi fogli, se ne fa una catasta che si comprime mediante un torchio idraulico fino a che formino una massa discretamente uniforme. Levati i fogli dal torchio si fanno asciugare, si comprimono fra cilindri onde lisciarli e impartir loro l'aspetto del cuojo originario. Il cuojo artificiale può servire a molti degli scopi secondarii per cui si impiega il cuojo ordinario p. e. le sottesuole delle scarpe ed altri simili lavori.

47. Sotto il titolo • Determinazione teorica del valore delle argille refrattarie • il Dr. C. Bischof pubblicò aicune interessanti osservazioni di cui diamo brevemente il rendiconto, riserbandoci a tornare sull'argomento quanto ci sarà pervenuta la continuazione del lavoro in discorso.

Nel giudizio del valore pirometrico di un'argilla refrattaria l'analitico deve come dice Bischof partire in generale da questi dati:

1º il rapporto dell'allumina coi fondenti,

**1** il rapporto dell'allumina coll'acido silicico.

L'esatta determinazione delle quantità di allumina che si trova per ogni data quantità od 1 p. di fondente, come pure la determinazione della quantità di acido silicico riferentesi ad ogni data quantità od una p. di allumina danno la misura pel giudizio pirometrico dell'argilla. Un'argilla è tanto meno fusibile quanto più di allumina contiene sopra 1 p. di fondente, e viceversa la sua fusibilità è tanto maggiore quanto maggiore è la quantità di acido silicico. In base a questi criterii l'autore passò in rassegna le analisi di varie argille e ne dedusse il loro valore pirometrico dividendo la quantità di allumina corrrispondente ad 1. p. di fondente, per la quantità di acido silicico corrispondente ad 1 p. di allumina. Così p. e. egli trovò che una varietà di argilla proveniente dalla Siesia conteneva:

> 19, 25 allumina per 1 di fondente 1, 00 , 1,38 di acido silicico  $\frac{19, 25}{1, 38} = 13, 93$

48. Da una lettera diretta da Colonia alla Deut. Ind. Zeit, ricaviamo guanto segue intorno all'azione del fosforo sul bronzo. G. M. Lewy di Bruxelles e O. Künzel di Liegi hanno fatto patentare or non è molto in Inghilterra un processo di preparazione del bronzo, il quale consiste nell' aggiunta di fosforo e combinazioni di fosforo alla lega pel bronzo oude impartire a quest'ultimo maggiore elasticità durezza e solidità. La colorazione del bronzo così preparato è simile a quelli dell'oro rosso, la frattura è analoga a quella dell'acciajo: la sua elasticità è dell'80 per 100 maggiore di quella del bronzo ordinario, mentre la resistenza assoluta è nel rapporto del 170 per 100. La durezza del bronzo fosforato è tale che non si può lavorarlo se non con istrumenti d'acciajo durissimo, colla fusione diventa molto liquido e in tale stato penetra benissimo nelle forme. Il nuovo bronzo è già impiegato nelle fabbriche d'armi del Belgio per le carabine da cavalleria e attualmente se ne esperimenta la applicazione per la fabbricazione di cannoni; non meno bene si presta per cuscinetti da alberi motori come pure per quegli organi di macchine che vanno soggetti all'ossidazione. Infine la nuova lega grazie alla sua durezza ed alla sua tinta piuttosto calda si presta bene per la fabbricazione di statue ed oggetti d'ornamento e di decorazione. (D. Ind. Zeit. 1871, 218).

19. I concorsi a premii pubblicati dallà società Parigina per l'avanzamento delle arti e delle industrie e che noi togliamo dalla D. Ind. Zeit. 1871. 187 per la mancanza delle fonti originali sono i seguenti:

1º 2000 fr. per il miglior processo di preparazione dell'ossigeno in grande.

### 488

2º 2000 fr. per la applicazione industriale del perossido di idrogeno.

3º 3000 fr. per la preparazione economica dell'ozono e sue applicazioni.

4º 2000 fr. per la fissazione ecomomica dell'azoto atmosferico sotto forma di acido nitrico o di ammoniaca.

5° 2000 fr. per la preparazione economica di combinazioni cianiche mediante l'aria atmosferica.

6° 3000 fr. a quel fabbricante di acido solforico che impiegando esclusivamente piriti ottiene un'acido solforico esente da arsenico.

7° 3000 fr. per la preparazione artificiale della grafite destinata alla confezione delle matite.

8° 3000 fr. per la fabbricazione di diamante nero il quale per la sua durezza serva a molti scopi tecnici.

9° 6000 fr. per una *teoria dell'acciajo fuso* la quale sia basata su esatti esperimenti. 10° 1000 fr. per un inchiostro che non ossidi le penne d'aeciajo.

Nota: degli altri premii daremo la lista nella prossima rivista?

20. In fine chiudiamo questa rivista coll'offrire ai lettori in vista della speciale importanza del soggetto l'estratto alquanto diffuso di una memoria che Bessemer lesse ultimamente a Londra nello « Iron and Steel Institute » sopra i progressi recenti dell'industria del ferro e dell'acciajo. Il rinomato inventore dell'acciajo Bessemer così si esprime:

Tra le più importanti novità nella fabbricazione dell'acciajo si deve annoverare il metodo di Sir Jon. Whitworth per la fusione sotto pressione idraulica. La fusione di grosse masse d'acciajo senza bolle ha presentato molte difficoltà, specialmente perchè alla elevatissima temperatura dell'acciajo fuso avviene l'assorbimento di una certa quantità di ossigeno il quale è trattenuto dall'acciajo finchè dura l'elevazione di temperatura, ma che è rimesso in libertà quando comincia la solidificazione cagionando la porosità della massa. Un altro inconveniente proviene dalla struttura cristallina che l'acciajo assume solidificandosi. Finchè questi cristalli si mantengono nel loro stato primitivo la massa presenta poca coesione; la sua tenacità è solo la metà di quella che possiede dopo essere stata battuta o passata sotto cilindri. Ma se l'acciajo durante il passaggio dallo stato liquido al solido viene sottoposto ad una energica pressione, allora i cristalli invece di restare indipendenti uno dall'altro, si legano insieme così intimamente sotto quella elevata temperatura nascendone una completa coerenza. L'acciajo così ottenuto detto - metallo Whitworth - non presenta, anche in masse considerevoli, la benchè minima bolla.

L'estensione presa in questi ultimi anni dalla fabbricazione dell'acciajo fuso, la diminuzione rilevante delle spese di produzione e la facilità con cui ora lo si ottiene di qualità molle o dura permettono ora a questo nuovo prodotto di fare una grande concorrenza al ferro in molte importantissime applicazioni industriali. Sotto questo riguardo è a desiderarsi che si istituiscano accurate indagini comparative e questo è tanto più necessario in quanto che le formole ora in uso per il calcolo di costruzioni in ferro dolce datano per una parte da un tempo in cui la fabbricazione del ferro non era così avanzata come oggidi. Le esperienze dovrebbero limitarsi a studiare di quanto la simultanea applicazione dell'acciajo del ferro per farne travi, ponti ecc., sia di vantaggio per ottenere la più grande resistenza sotto un dato peso e per un dato prezzo.

Infine Bessemer accennò al bisogno di studiare bene la convenienza della sostiluzione dell'acciajo fuso al ferro nella fabbricazione delle guide delle vie ferrate, e più ancora di introdurre alcuni modelli o tipi generali per la costruzione delle medesime L'addozione di tali modelli o tipi normali permetterebbe ai fabbricanti di aumentare le loro provviste nei tempi di poco lavoro, e quindi di diminuire le spese di produzione e di facilitare ai consumatori l'acquisto.

Infine per riguardo ai progressi dell' industria del ferro ricorda Bessemer che re-

centemente fu consigliato da J. Henderson di New York di trattare il ferro greggio con spatofluore o altre combinazioni di fluoro unitamente con ossidi onde eliminare il solfo e il fosforo. Sul successo di questo trattamento Bessemer non ha finora alcuna esatta informazione; un altro processo detto di Sherman che si basa sull'impiego di combinazioni di jodio e principalmente di joduro potassico in seno al trasformatore Bessemer è in attività nelle officine di Sir John Brown in Sheffield e in altri luoghi; ma sul valore tecnico ed economico di tale processo non si può ancora emettere un giudizio definitivo.

Biella-Scuola Professionale 23 Giugno 1871.

LUIGI GABBA.

### Rivisia di chimica agraria e fisiologica.

### Dell'influenza della luce diversamente colorata sulla scomposizione dell'acido carbonico nelle piante.

Ad onta di molte e svariate ricerche i botanici non sono ancora d'accordo nello spiegare l'azione che la luce esercita sulla respirazione delle piante. Evidentemente la causa principale di questo disaccordo e delle poche cognizioni precise che noi possediamo intorno a questo importante argomento, stà nelle difficoltà pratiche che si incontrano quando si eseguiscono delle esperienze sulla respirazione delle piante.—Il metodo per lunga pezza seguito di immergere delle foglie nell'acqua, di esporie alla luce e di analizzare i gaz espirati, se è per sè stesso abbastanza semplice, non può d'altra parte fornirci un concetto esatto della influenza che la luce esercita nella riduzione dell'acido carbonico che si verifica nelle piante; imperocchè da ciò che succede in una parte della pianta, messa in condizioni anormali, non si può logicamente inferire quanto realmente avviene nell'organismo vegetale posto nelle condizioni normali del suo sviluppo.

Per mettere in piena luce il fenomeno della respirazione vegetale, converrebbe forse che i fisiologi si appigliassero ad un metodo di esperimentazione analogo a quello che il Pettenkofer già da alcuni anni ha immaginato per studiare la funzione respiratoria normale negli animali.

Dei molti studj recentemente pubblicati su questo argomento accenneremo qui soltanto ai più importanti. Il signor Prillieux fino dallo scorso anno ha intrapreso delle ricerche allo scopo di studiare l'influenza che l'intensità luminosa dei raggi diversamente colorati esercita sulla quantità di acido carbonico ridotto dalle piante acquatiche. Le piante esperimentate dall'autore sono il Potamogeton perfoliatus, e l'Elodea canadensis, i di cui rami venivano posti in campanelle ripiene di acqua che teneva in soluzione del gaz acido carbonico.

Queste campanelle erano capovolte in cilindri di vetro a doppia parete; e nell'interstizio delle due pareti si metteva una soluzione colorata o con bicromato potassico, o con colori di anilina, in modo però che i diversi recipienti variamente colorati lasciassero passare con eguale intensità la luce. Confrontando l'intensità dell'ombra projettata su di un diafragma da un corpo opaco messo ad uguale distanza dai recipienti, l'autore facilmente si accertava che i cilindri contenenti le diverse soluzioni colorate soddisfacevano alla condizione suaccennata. – Prillieux seguendo il metodo indicato da Giulio Sachs desumeva l'intensità della scomposizione dell'acido carbonico dal numero delle bollicine gazose sviluppate in un dato tempo dalle piante sommerse nei recipienti cilindrici ed esposte in condizioni eguali alla luco solare. Dalle suc esperienze l'autore conchiude che: ad eguale intensità di luce i raggi dello spettro diversamente colorati influiscono nell'eguale misura sulla scomposizione dell'acido carbonico, o in altri termini, che la riduzione dell'acido carbonico che si effettua nelle parti verdi delle piante dipende soltanto dal potere illuminante dei raggi luminosi e non dalla loro refrangibilità.

Dehérain ripetè le esperienze di Prillieux, ma invece di desumere l'intensità dell'azione esercitata dalla luce dal numero delle bollicine gazose emesse in un dato tempo, misurò il volume del gaz emesso dalle piante poste in condizioni eguali a quelle delle esperienze di Prillieux. I risultati delle ricerche di Dehérain sono in piena contradizione colla conclusione poc'anzi accennata, giacchè stando a queste ultime ricerche si dovrebbe ammettere che ad eguale intensità luminosa i raggi gialli e rossi favoriscono la scomposizione dell'acido carbonico in un grado molto maggiore dei raggi azurri e violetti.

Ricerche molto più accurate di quelle precedentemente accennate vennero istituite ultimamente dal Dottor Guglielmo Pfeffer (1). In campanelle a doppia parete il cui interstizio era ripieno di liquidi diversamente colorati l'autore immerge delle foglie di piante terrestri. Le campanelle sono ripiene di una mescolanza di aria e di acido carbonico; e la determinazione quantitativa dell'acido carbonico prima e dopo l'esposizione alla luce solare dà la misura esatta dell'acido carbonico scomposto dalle piante. Le soluzioni colorate adoperate dall'autore sono le seguenti:

1.º Soluzione acquosa di bicromato potassico avente un grado di concentrazione tale da presentare une spettro continuo dal rosso fino alla metà distanza dalle linee Eb alla F di Frauenhofer.

**3.º** Soluzione di ossido di rame nell'ammoniaca. Il suo spettro comincia dal punto dove termina quello della soluzione precedente, in modo che riunendo i due spettri si ha lo spettro della luce bianca.

3.º Soluzione alcoolica di rosso di anilina. Si lascia attraversare soltanto dai raggi rossi ed aranciati fino alla linea D; al di là della quale manca ogni traccia di spettro visibile.

4.º Soluzione ammoniacale di oricellina. Si lascia attraversare da tutti i raggi dello spettro ad eccezione di quelli compresi tra le linee D ed E.

5.º Soluzione alcoolica di violetto di anilina. Si lascia attraversare da tutti i raggi dello spettro ad eccezione di quelli compresi tra le linee D ed F.

6.º Soluzione alcoolica di clorofilla. Si lascia attraversare soltanto dai raggi rossi fino alla linea B; da parte dei raggi aranciati e gialli e dai raggi verdi. Al di là della linea F manca ogni indizio di spettro visibile.

7.º Soluzione di jodio nel solfuro di carbonio concentrata in modo di riescire affatto opaca. L'autore però ha l'avvertenza di non adoperare una quantità di jodio superiore a quella strettamente necessaria per ottenere una soluzione opaca; perchè dalle belle ricerche di Tyndall risulta che quando eccede la quantità di jodio la soluzione assorbe oltre ai raggi luminosi gran parte dei raggi calorifici oscuri.

I limiti che ci siamo imposti nel redigere questa rivista non ci permettono di indicare tntti i dettagli del metodo esperimentale seguito dall'autore, il quale, così per le precauzioni prese per evitare le cause d'errore, come nella diligenza posta nel tener conto di tutte le circostanze che accompagnano i fenomeni da lui studiati, ha, a nostro parere sorpassato di gran innga tutti coloro che lo precedettero nello studio di questo importante argomento.

(1) Dr. W. Pfeffer. Die Wirkung farbigen Lichtes auf Die Zersetzung der Kohlensäure in Pflanzen.

(Arbeiten des botanischen Instituts in Würzburg-Heft 1.-Leipzig 1871).

I principali risultati delle esperienze eseguite dal Pfeffer sono i seguenti:

4.º Le foglie esposte in una atmosfera ricca di acido carbonico non ne scompongono una quantità maggiore di quella scomposta quando si trovano in una atmosfera che contiene una quantità minore di acido. Così a cagion d'esempio, le foglie del lauroceraso per ogni 18 centimetri quadrati di superficie, scomposero in due ore centimetri cubici 3.49 di acido carbonico, tanto guando si trovavano in una atmosfera che conteneva 8,74 per cento di questo gaz; come quando vennero immerse in una atmosfera che ne conteneva il 18.72 per cento.

2.º Nella seguente tabella sono indicati i risultati medii di una serie di ventisette esperienze istituite dall'autore sulla quantità dell'acido carbonico scomposto dalle foglie di oleandro e di lauroceraso esposte in una atmosfera artificiale contenente dal sei all'otto per cento di acido carbonico, ai raggi diversamente colorati dello spettro.

Si noti che perchè tutte le ricerche fossero possibilmente eseguite in condizioni eguali di temperatura, quando si cimentò l'azione della luce solare non decompostala doppia parete delle campanelle veniva riempita con acqua distillata.

Quantità di acido carbonico scomposto dalle foglie delle piante, facendo equale a 100 quella scomposta da una eguale superficie delle stesse foglic esposte per lo stesso tempo alla luce bianca.

		-
Acqua		100
Cromato potassico		88,6
Ammoniuro di rame		7,6
Oricellina		53,9
Violetto d'anilina		38,9
Rosso d'anilina		32,1
Clorofilla	•	15,9

Nelle esperienze fatte colla soluzione di jodio invece di scomposizione si osservò uno sviluppo di acido carbonico.

Riflettendo alle cifre suesposte si vede come la somma dell'acido carbonico scomposto guando si esperimentava colla soluzione di bicromato potassico e di ammoniuro di rame è quasi eguale all'acido carbonico scomposto dalle foglie esposte alla luce bianca; questo fatto era da prevedersi ricordando come le due soluzioni colorite erano preparate in modo che i loro spettri sovrapposti ricostituissero lo spettro normale senza alcuna traccia di assorbimento.

Le esperienze del Pfeffer quantunque abbiano gettato molta luce sul modo di agire della luce diversamente colorata sulla scomposizione dell'acido carbonico, non hanno tuttavia rimosso del tutto il velo che adombra la spiegazione di guesto importante fenomeno della vita vegetale. Soltanto col provare e col riprovare con ben fatti esperimenti si potrà arrivare allo scopo desiderato, e si potrà stabilire se la diversa azione dei raggi dello spettro dipende dalla loro diversa luminosità, oppure dalla loro refrangibilità.

#### Zeitschrift fuer Chemie.

Ann. XIV, fasc. 7°.

W. HEINTZ-Decomposizione degli acidi bromo e iodo etilenopropionico colla calce. (Ann. Chem. Pharm. 157, p. 295). Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 280.

W. HEINTZ-Sull'acido lattico della carne. Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 280.

(Ann. Chem. Pharm. 157, p. 314).

H. E. ARMSTRONG-Azione dell'acido solforico sugli alcaloidi. (London Chem. Soc. 9, p. 56)-Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 128.



C. R. A. WRIGHT — Azione del HBr sulla codeina (Chem. News 23, p. 133)— Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 209.

W. STAEDEL-Azione del cloro sul cloruro etilico.

Si forma del cloruro etilico mono e di clorurato (punti d'ebollizione 62° e 72°, 5) ma anche con 5000 gr. di prodotti clorurati non poteva essere costatata la presenza di cloruro etilenico.

IRA REMSEN-Sull'acido parasolfobenzoico.

Nell'azione dell'acido solforico sull'acido benzoico si forma ordinariamente dell'acido metasolfobenzoico (1-3) com e prodotto principale, ma sempre si produce anche più o meno acido parasolfobenzoico (1-4). Quest'ultimo fonde a 210°.

I sali baritici dei due acidi hanno la medesima composizione

 $C_{14}H_{10}S_{2}O_{10}Ba + 3H_{2}O_{10}Ba$ 

ma il sale (meta) cristallizza in cristalli monoclinici ben formati, mentre il sale (para) si presenta in aghi lunghi.

A. KURBATOW-Sull'olibano, (Vedi Gazz, Chim. Ital. p. 201).

W. RUDNEW-Sulla dinitroanilina. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 360).

A. SABANEJKW — Azione dell'acqua sul tricloruro d'antimonio. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 390).

M. KIRPITSCHOW-Dosamento volumetrico del rame nell'ottone.

Studio particolareggiato dell'influenza delle condizioni differenti sopra i metodi col KCy e col Na<sub>2</sub>S.

E. WROBLEVSKY-Dibromotolueni isomerici. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 448).

E. MOBLEVSKY-Trasformazioni di bromtoluidine isomeriche.

Il diazo derivato della orto-bromo-meta-toluidina coll'alcool dà del bromocresol cristallizzato in agui gialli che fondono a  $88^{\circ},5.$  — La diazo-orto-bromo-para-toluidina decomposta coll'alcool conduce all'ortobromotoluene, che bolle a  $182^{\circ}$  e fornisce dell'acido ortobromobenzoico fusibile a  $153^{\circ}.$ — $C_7H_6BroJm$  si ottiene decomponendo la diazo-orto-bromo-meta-toluidina col HJ. Liquido che bolle a  $260^{\circ}$  e pesa 2,139 a  $18^{\circ}$ . Dall'ortobromoparatoluidina si ottiene un  $C_7H_6BroJp$  isomerico col precedente. (Vedi Gazz, Chim. Ital. p. 375).

BELLSTEIN E KUHLBERG-Sulla mono e di-nitronaftalina. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 375). Le seguenti memorie estratte dagli Annali di Ch. e Farm. sono già citate in fascicoli precedenti della Gazzetta chimica.

O. JACOBSEN-Liquido muscolare di Phocaena communis. (Vedi p. 185).

O. JACOBSEN-Saggio di una torba svedese. (Vedi p. 186).

GORUP-BESANEZ-Allumina in un polmone umano-Sull'acido colico-Preparazione dell'acido glicolico. (Vedi p. 280).

A. KNOP-Sull'acido titanico cristallizzalo dal sale di fosforo. (Vedi p. 282). GORUP-BESANEZ-Esplosione di nilroglicerina. (Vedi p. 280).

K. KRAUT-Azione di alcuni sali sull'alcool. (Vedi p. 281).

W. HEINTZ-Purificazione dell'acido etileno-lattico. (Vedi p. 280).

F. GRIMM-Sul flemma della distillazione di vini ungheresi. (Vedi p. 279).

H. BRUNNER-Sull'acido desossalico. (Berl. Berichte 1870, p. 974).

L'autore ripete i lavori di Loewig sull'azione dell'amalgama di sodio sull'etere ossalico e trova del resultati essenzialmente differenti. L'acido formato in questa reazione, l'acido desossalico, ha la formola  $C_6H_8O_9$  e si forma probabilmente in due fasi:

 $C_2H_2O_4 + H_2 = H_2O + C_2H_2O_3.$ Acido ossalico Acido gliossilico

 $3C_2H_2O_3 + H_2 = C_6H_8O_9$ Acido desosselico.

63

494

La soluzione acquosa dell'acido si scompone coll'evaporazione in acido racemico e gliossilico.

$$C_6H_8O_9 = C_4H_6O_6 + C_2H_2O_3.$$

La formola

OH.CH.CO.OH OH.C.CO.OH OH.CH.CO.OH

secondo la quale esso sarebbe acido diossicitrico spiega formazione e decomposizione del composto. L'autore cerca ancora di spiegare i resultati divergenti ottenuti da Loewig.

J. WISLICENUS-Sull'anidride lattica.

L'acido lattico passa ad anidride già alla temperatura ordinaria e in presenza di acqua. La spiegazione di questo fatto si trova nella formola

$$\begin{array}{c} CH_{3}.CH \left\{ \begin{array}{c} CO_{2}H \\ U \end{array} \right\} \\ CH_{3}.CH \left\{ \begin{array}{c} CO \\ OH \end{array} \right\} \end{array}$$

secondo la quale la formazione dell'anidride riposa sopra una specie di elerificazione. (Berl. Berichte 1870, p. 980).

RUMPF E HEINZERLING—Dosamento del glicoso accanto alla destrina colla soluzione cupro-polassica.

La destrina riduce un poco di rame dopo ebollizione prolungata: si deve perciò eseguire le determinazioni in meno tempo possibile ed allora riesce abbastanza esatta. (Z. analyt. Ch. p. 358).

B. LENSSEN-Dosamento volumetrico dello zucchero. (Z. analyt. p. 453).

H. CREDNER—Alcune cause che influiscono sulla forma cristallina del carbonato calcico. Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 87. (J. prakt. Chem. 2, p. 292).

H. VOHL-Composti della nicolina coi cloruri di zinco e di cadmio.

$$ZnCl_{2}, C_{10}H_{16}N_{2}Cl_{2} + 4H_{2}O - CdCl_{2}, C_{10}H_{16}N_{2}Cl_{2} + 3H_{2}O.$$

(J. prakt. Ch. 2, p. 331),

E. BOHLIG-Analisi dei verdi di cromo. (J. analyt. Ch. 1870, 357).

E. SCHUNCK-Sull'acido antraflavinico.

Con molta probabilità identico col monossiantrachinone. (Chem. News 33, p. 157). Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 289.

TH, BOLAS-Punto d'ebollizione della glicerina.

Bolle a 179°,5 a 12,5mm. e a 210° alla pressione di 50mm. Vedi Gazz. Chim. Ital. pag. 207. (London Chem. Soc. 9, p. 84).

E. FLEISGHER-Separazione di Cobalto e Nichel. (J. prakt. Ch. 2, p. 48).

G. WUNDER-Formazione di cristalli nelle perle di borace e di sale di fosforo.

(J. prakt. Ch. 1, p. 452).

A. DEUS-Dosamento volumetrico dello zinco con solfuro sodico.

(Z. analyt. Ch. 1870, p. 465). F. MUCK-Un mezzo per rendere meglio filtrabile l'ossalato calcico.

Aggiunta di una piccola quantità di allume (10%) della quale poi si tiene conto nella pesata del precipitato. (Z. analyt. Ch. 1870, p. 451).

0. Low-Ossidazione degli albuminati.

Non poteva ottenere urea nell'azione del permanganato. (J. prakt. Chem 5, p. 289).

O. LOEW-Solubilità deg'i ossidi di rame e di ferro negli alcali caustici.

Non soltanto gli idrati, ma anche gli ossidi anidri si sciolgono nelle soluzioni concentrate degli alcali caustici. (Z. analyt. Ch. 1870, p. 463).

SCHULZE B MABKER—Acido rosolico come indicatore nel dosamento del CO<sub>2</sub> secondo Pettenkofer. (Z. analyt. Ch. 1870, p. 334).

J. HUNTER—Influenza della pressione sull'assorbimento del carbone per i gas. (London. Chem. Soc. 9, p. 76). Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 129.

Ugo Schipp.

#### **Proceedings** of the **Boyal** Society

## Vol. XIX, num. 128.

(Continuaz. vedi pag. 460)

J. EMERSON REYNOLDS—Ricerche sopra un nuovo gruppo di soslanze colloidali contenenti mercurio, e certi termini della serie dei ketoni grassi, p. 431-442.

Versando successivamente ed alternativamente nell'acetone allungato di un po' meno del proprio volume d'acqua una soluzione di HgCl<sub>2</sub> ed una di KOH ed agitando, l'ossido mercurico che sulle prime si precipita si ridiscioglie e si ottiene una soluzione alquanto torbida che si chiarisce facilmente colla filtrazione. Questa soluzione contiene un composto colloidale mischiato al cloruro di potassio ed all'eccesso d'idrato potassico. Sottomettendo questa soluzione alla dialisi, nel noto apparecchio di Graham, si libera dai corpi cristalloidi KCl e KOH. La soluzione del corpo colloidale così depurata si comporta aiguanto similmente alla soluzione dell'albumina o dell'acido silicico; si gelatinizza col calore o con gli acidi; il corpo colloidale può esser separato dal liquido svaporando nel vuoto a secchezza la soluzione acquosa, e il residuo resinoide può esser seccato con leggiero calore o nel vuoto sopra l'acido solforico. Può anche ottenersi lo stesso corpo precipitando la soluzione acquosa coll'acido aceti :o iavando rapidamente il precipitato gelatinoso coll'apparecchio, a filtrazione di Bunsen e seccando il residuo. La composizione di questo corpo colloidaie è rappresentata dalla formola ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO]<sub>2</sub>Hg<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. L'idrogeno solforato e l'acido cloridrico scompongono questo composto formando sali di mercurio ed acetone; il riscaldamento del corpo anidro da acetone, prodotti empireumatici e mercurio; quando il calore è applicato troppo rapidamente si ottiene anche mercuro-metile.

L'autore crede che questo composto ha funzione di un acido debole quadribasico e che alio stato di sale potassico sia contenuto nella prima soluzione allorchè si prepara; egli però non ha potuto ottenere separato dal liquido alcuno dei sali che suppone, il che attribuisce alla loro poca stabilità. Egli anche ha avuto indizii che composti simili si formano cogli altri acetoni e crede anche che alla formazione di composti simili possa attribuirsi certi composti poco studiati e difficilmente depurabili che fa l'ossido di mercurio con alcune aldeidi, sopratutto in presenza degli alcooli. Si propone di prendere e compire questo studio.

BERTHELOT-Sull'aumento di pressione e volume prodotto dalla combinazione chimica di corpi gassosi, p. 445.

La pressione dipende dalla temperatura che prendono i prodotti della combinazione e dal loro stato di condensazione. Chiamando:

T la temperatura che prendono i prodotti della reazione chimica per effetto del calore sviluppato, rimanendo il volume eguale a quello dei corpi reagenti;

V il volume (ridotto a 0°, e 760mm.) del miscuglio dei corpi reagenti;

H la pressione a cui realmente era questo miscuglio, 0º la temperatura; -

 $V_i$  il volume del prodotto o dei prodotti della azione chimica (ridotti ambe a 0° e 760mm). Si avranno le relazioni seguenti:  $\frac{V_i}{V} = \frac{1}{K}$  condensazione prodotta dalla

Digitized by Google

reazione; H  $\frac{1}{K}$  (1+21) pressione del prodotto se deve restare allo stesso volume delle materie reagenti. (Si ammette in quest' ultima formola la legge di Mariotte ed

il coefficiente a di dilatazione equale e costante per tutti i gas). Dalle esperienze deduce-questo fatto generale:

Il calore prodotto da una reazione diretta tra corpi gassosi con formazione da composti anche gassosi, supposto applicato soltanto a scaldare o dilatare questi ultimi, è sempre tale che produce un aumento di pressione se il volume rimane costante e perció un aumento di volume se costante rimane la pressione.

Il Berthelot è stato mosso a trattare questo argomento per la quistione sorta se il fenomeno della esplosione nella combinazione dei gas possa qualche volta provenire da diminuzione istantanea di pressione interna, e perciò dall'eccesso della pressione esterna.

ALBERTO SCHRAUF — Sui Molibdati e Vanzdati di piombo e sopra un nuoro minerale da Leadhills, p. 451.

Alcuni cristalli di cerussile esistenti in una galena ocrosa sono ricoverti da alcuni cristalli aciculari gialli di piromorfile, e da alcuni minutissimi ottaedri rossi, i quali secondo l'autore costituiscono una nuo va specie mineralogica alla quale per il colore rosso aurora dà il nome di Eosite.

L'eosite contiene molibdato e vanadato di piombo, con tracce di cromo. È diversa per la forma cristallina e le reazioni chimiche dai vanadati di piombo (Derhenite Descloizite e Vanadinite) e dal molibdato di piombo Wulfenite (anche dalle cromowulfeniti). La forma cristallina dell' Eosite ha gli angoli terminali laterali della Descloizite uniti col sistema cristallografico della Wulfenite; deve considerarsi come un vanado-molibdato piombico, non ost ante che l'autore non ne ha potuto fare l'analisi quantitativa.

#### Archives des sciences physiques et naturelles

t. XLI, fasc. di maggio e giugno 1871.

SCHULTZ-SELLACK-Sulla dipendenza dell'assorbimento ottico e chimico della luce per le combinazioni aloidi dell'argento. Vedi Gazz. Chim. Ital. p, 189.

DUMAS-Nota sulla costituzione del latte e quella del sangue, p. 105-119.

Durante il primo assedio di Parigi le strettezze cui furono ridotti i cittadini avrebbero potuto essere alleviate mercè la soluzione di questi tre quesiti quanto importanti altrettanto lontani dal ricevere soddisfacente risposta:

1º ottenere calore senza combustibile;

2º ricostituire alimenti con materie minerali e senza il concorso della vita;

3° riprodurre almeno gli alimenti essenziali per l'uomo con materie organiche non alimentari.

Riguardo ai primi due nulla venne fatto, e per ciò che si riferisce al 3° si tentò principalmente di sostituire il latte con delle emulsioni di cui eccessivamente si esagerarono le buone qualità. A rettificare l'opinione pubblica circa quest'argomento l'illustre A. espose alla società di fisica e storia nat. di Ginevra (seduta del 4 maggio 1871) alcune interessanti osservazioni ed esperienze og<sub>b</sub>etto di questa nota.

Il latte naturale è un liquido contenent e sali, zucchero e caseum in soluzione e globuli grassi in sospensione: questi ultimi molto probabilmente sono avvolti in membranelle e sono così protetti contro certe azioni fisiche o chimiche cui non resisterebbero se fossero nudi. La presenza di tali membrane vien provata dalle seguenti sperienze. Se si agita del latte con dell' etere, indi si lascia in riposo, si osserva in fine che l'etere sovranuota al latte senza aver nulla disciolto: ma se prima si tratta il latte con acido acetico, e di poi io si agita con etere, questo scioglie la sostanza butirrosa costituente i globuli ed il latte perde cost la sua opacità: nel primo caso era la membranella che proteggeva i globuli dall'azione dell'etere; nel secondo venendo essa disciolta dall'acido acetico, permette che l'etere sciolga alla sua volta i globuli. Inoltre se al latte si aggiunge solfato sodico indi si filtra, si ottiene sul filtro un residuo che lavato ripetutamente con acqua salata si mostra contenere oltre la materia grassa, anche una sostanza albuminoide in tale proporzione da non lasciar dubbio ch'essa proviene dagli involucri dei globuli. In fine l'osservazione al microscopio conferma ia presenza dell'inviluppo attorno i globuli del burro.

Or bene questi globuli non si possono imitare emulsionando una sostanza oleosa o grassa in un liquido vischioso come si fa per comporre il latte artificiale, polchè i globuli grassi di questo risultano tutti nudi. Oltracciò debbonvi essere nel latte naturale delle sostanze che finora sfuggirono all'analisi, ma che forse sono le più essenziali: anche di queste è privo il latte artificiale, per cui non è mai soverchia la riserva quando devesi pronunciare sull'identità degli effetti dei due prodotti.

Era di non lleve importanza il conoscere lo stato del sangue che scorreva nelle vene della popolazione privata, per l'assedio, di legumi, frutta, latticinii, carne fresca ecc. Da alcuni anni l'A. aveva preparato delle sperienze per riconoscere se tra i liquidi contenuti nei globuli del sangue ed il siero. avvenissero degli scambii per osmosi : a proseguire tali ricerche dispose un apparecchio in cui il sangue era continuamente agitato e si presentava assai diviso all'azione dell'ossigeno dell'aria. In tal modo si potrebbe trovare come operino l'alcool, i sali sodici e potassici, io zucchero, ecc., aggiunti al siero, e come i liquidi dei globuli si modifichino sotto la loro influenza. Un eccesso di sali di soda ed una deficienza di sali potassici nel siero, col favorire l'osmosi della potassa dei globuli sarebbe la causa prima dello scorbuto: e similmente la presenza dell'alcool nel siero determinando più efficacemente l'osmosi dall'interno dei globuli produrrebbe l'alcoolismo.

J. THOMSEN—Sul calore di neutralizzazione delle basi inorganiche ed organiche solubili nell'acqua. (Vedi Gazz. Chim. Ital. p. 283).

#### Atti della B. Accademia delle scienze di Torino.

Vol. VI, dispense dalla 1ª alla 6ª (da gennaro a maggio 1871).

SOBRERO-Analisi delle calamine, p. 429.

L'autore descrive un metodo per l'analisi delle calamine delle blende e dei prodotti della loro torrefazione quando la loro composizione è complessa ed importa di determinare non solo lo zinco ma gli altri metalli che vi sono mischiati (piombo, ferro, cadmio) non che la silice, la allumina e le altre basi. Questo metodo è fondato sul fatto che lo zinco, il cadmio, il ferro, il piombo, i loro ossidi e solfuri reagendo coll'acido cloridrico si convertono in cloruri volatili, mentre che la silice, l'allumina, la calce e la magnesia o non reagiscono o danno prodotti fissi a temperature non troppo elevate.

Ecco pertanto il metodo descritto colle stesse parole dell'autore:

• In un fornelletto lungo 25 centimetri incirca, adagio un tubo di vetro refrattario a pareti un po' sode, e del diametro interno di 12 a 14 millimetri. Uscito per uno degli estremi del fornello, il tubo si piega con un angolo di 40 a 45 gradi sull'orizzonte, e discende in un palloncino tubulato in cui pongo acqua stillata pei 2/3 della sua capacità : l'estremo del tubo si addentra nel palloncino per modo da immergersi col lembo superiore della sua bocca di 1 o 2 millimetri nell'acqua. Alla tubulatura del palloncino adatto, benchè non assolutamente necessario, un turacciolo con un tubo di vetro. Poste così le cosè in sesto, introduco nel tubo una navicella di porcellana, con entrovi 4/2 gr. di Calamina, ridotto in polvere sottilissima, ed umettato con poca acqua, poi vi annetto il tubo estremo di un apparecchio da cui si svolge una corrente d'acido cloridrico.

· Disposte così le cose, comincio a fare svolgere lentamente acido cloridrico, il quale viene a contatto della materia contenuta nella navicella : osservasi la Calamina rigonfiarsi e leggermente ribollire per lo svolgersi dell'acido carbonico dei carbonati: v'ha spontaneo riscaldamento per la formazione dei cloruri : dopo alcuni minuti la temperatura nuovamente si abbbassa: comíncio allora a scaldare doicemente la navicella circondando di carboni accessi il tubo, di cui infine porto la temperatura al rosso vivo continuando sempre la corrente dell'acido cioridrico. Svolgonsi in vapori, e secondo la loro maggiore o minore volatilità, i cloruri di zinco, cadmio, piombo, ferro. Restano nella navicella la silice, l'allumina, la calce e la magnesia. Lascio raffreddarsi il tubo, poi estratta la navicella , raccolgo in un cilindro od in cassola di norcellana l'acqua del palloncino fortemente satura d'acido cloridrico, e tenente in soluzione buona parte del cloruri. Unisco alla soluzione la lavatura del tubo, e svanoro il liquido lentamente a bagno d'acqua, per discacciarne l'eccesso d'acido cloriridrico: ripiglio il residuo concentrato con acqua, e procedo alla separazione dei metalli, precipitando dapprima il piombo ed il cadmio insieme con acido selfidrico.----Poi perossidato il ferro con mezzi ovvii e conosciuti, lo precipito in sesquiossido, e finalmente nel liquido superstite ed ammoniacale determino come più mi talenta lo zinco rimasto solo. — Dal precipitato ottenuto coll'acido solfidrico separo facilmente il piombo dal cadmio.

• Ho detto che la separazione dei metalli dalla silice, dall'allumina, come dalla caice e dalla magnesia si fà molto esattamente, purchè si proceda con lentenzza dapprina, poi con sufficiente calore in sul fine. Nelle operazioni delle quali riferirò qui i risultati, un poco di ferro rimase nella navicella: ad ogni modo ciò non arreca dissesto nella esatta determinazione anco dei ferro, che può eseguirsi sulle materie fisse insieme e sulle volatili, accumulandone i risultamenti. >

L'autore ha applicato questo metodo ad un minerale di Sardegna, ed in diverse operazioni ha ottenuto risultati concordanti. Ha verificato che nella massa volatilizzata non si conteneva nulla delle materie che costituivano la massa residua nella navicella, e viceversa in quest'ultima non restava nè piombo nè zinco nè cadmio. Questo metodo può applicarsi ai minerali o leghe contenenti piombo ed argento, il cloruro di piombo si volatilizzerà e quello di argento rimarrà fisso.

SOBRERO-Della cagione della malattia del baco da seta, p. 435.

L'autore discute profondamente la quistione importantissima che ferve attualmente se la malattia del baco da seta è da altribuirsi al corpuscolo osservate (pianta o animale che sia) o al difetto di materie nutritive nelle foglie del gelso; dimostra non bastare i dati sperimentali sinora raccolti a risolvere ia quistione; fa noto che per colmare tale lacuna ha intrapreso un esteso e lungo lavoro analitico su foglie di gelso di varie provenienze ed invita i chimici di altre parti della penisola ad accingersi ad opera analoga.

#### KOLBE -- Disposisioni di laboratorie (i).

Era già noto a molti chimici che il laboratorio costruito sotto la direzione dell'A. presentava tali comodità e tali disposizioni igleniche da essere meritamente considerato come uno de' migliori d'Europa: non però del parl erano conosciute le particolarità che lo rendevano tanto rinomato. L'A. medesimo ha riempita questa lacuna

(1) Journal für praktische Chemie.

descrivendo nel Journal für praktische Chemie, n. 1 del 1871, gli apparecchi per ventilare e scaldare i locali e per la preparazione e distribuzione dell'idrogeno solforato. Diamo ora un sunto di questa memoria di cui a pag. 110 abbiamo dato solamente il titolo.

Apparecchio per la ventilazione-Nella costruzione del laboratorio si è presa ogni cura per ben ventilare le sale di lavoro. In ogni sala, oltre gli aspiratoi introdotti la prima volta da Hofmann nel laboratorio di Bonn, sonvi due condotti d'aria. L'uno si eleva da una camera inferiore a livello del cortile o del giardino con cui comunicando vi aspira aria pura, che lungo il canale viene scaldata da una stufa a vapore, e la conduce nella parte superiore della sala sboccando in un angolo della medesima due piedi al di sotto del soffitto. L'altro condotto si trova nell'angolo diametralmente opposto al primo, ha le stesse dimensioni, ed incominciando dal pavimento della sala si eleva sino al di sopra del tetto: esso comunica colla sala mediante due aperture, l'una poco al di sopra del pavimento, l'altra poco sotto il soffitto, munite entrambe di porticine che si aprono or più or meno secondo il bisogno: questo condotto senza venire scaldato può aspirare dalla sala tant'aria quanta ve ne introduce il primo.

A provare l'efficacia di quest'apparecchio di ventilazione l'A., dopo aver chiuso in una sala i due condotti e tutti gli altri camini, scaldando soluzioni di acido cloridrico e di ammoniaca produsse fumi così densi di sale ammoniaco che gli oggetti circostanti non si potevano più distinguere alla distanza di un metro: aperti allora i due condotti, dopo 15 minuti la corrente d'aria aveva diminuita la nebbia in tal grado che gli oggetti si potevano nettamente scorgere da un estremo all'altro della sala, e dopo altri 15 minuti la nebbia era ridotta a tale da non essere più densa di quella che suolsi d'ordinario sopportare senza fastidio nei laboratorii non ventilati: trascorso un altro quarto d'ora, l'aria della sala si trovò completamente purs.

A raggiungere così soddisfacente risultato è necessario però che i condotti abbiano dimensioni commisurate con quelle dello spazio che vuolsi ventilare. Per una sala della capacità di 650 m. c. il 4º condotto è alto 11 metri ed ha una sezione di m. q. 0,65: ebbene colla più completa ventilazione in nessun posto di questa sala si è disturbati dalla corrente d'aria e tutte le fiamme a gas bruciano tranquillamente.

Apparecchio pel riscaldamento—In una cantina dell'edificio è posto un generatore di vapor acqueo da cui per mezzo di un sistema di stufe e di tubi in cui il vapore si diffonde, vengono scaldati 30 vani ed il grande uditorio: sei ore di fuoco alla caldaja producono per nove ore in tutto il laboratorio. un riscaldamento uniforme ed aggradevole. Dalla caldaja deriva un secondo tubo che conduce il vapore a scaldare le stufe di rame per essiccare le sostanze: uscendo dalla parte superiore di queste stufe il vapore passa nel refrigerante e fornisce così l'acqua distillata pei bisogni del laboratorio: nella parte inferiore delle stufe si depositano le impurità provenienti dai tubi di ferro e si condensa anche dell'acqua, che di tempo in tempo si fa scolare in un apposito recipiente ove serve per pulire vasi, ecc.

Il vapor acqueo vien distribuito anche ai diversi bagni ad acqua trovantisi nelle sale di lavoro: questi bagni consistono in grandi casse di rame lunghe 1 metro e profonde 0,6 m., alla parte superiore delle quali si possono adattare zone circolari più o meno grandi di lamine di rame, su cui si collocano le capsule contenenti le sostanze che si vogliono scaldare. Infine si utilizza il vapor acqueo del generatore anche per molti altri scopi, ad es.: per riscaldare rapidamente acqua mediante diretta intromissione di vapore in essa, per distillare ecc.

La quantità di vapore acqueo che viene utilizzata in questi speciali scopi chimici, in confronto con quella che serve allo scaldamento delle sale è così piccola che di pochissimo ne eleva la spesa. Durante l'estate invece della grande caldaja se ne adopera una piccola che lavora colla pressione di un'atmosfera circa.

Preparazione dell'idrogeno solforato-L'A. ebbe cura di allontanare il più possibile dalle sale di lavoro la malefica presenza dell'idrogeno solforato. Usando un apparecchio fatto secondo il disegno di quello costruito da Städeler nel laboratorio della scuola politecnica di Zurigo, il successo ha superato l'aspettazione.

In un sotterraneo è posto un gassometro simile a quello che serve pel gas illuminante, avente m. 1,9 di diam., e m. 2,0 di altezza e che si riempie d'idrogeno solforato prodotto in vasi non troppo grandi e convenientemente disposti in sua vicinanza: l'acqua che scorre esteriormente intorno al gassometro è coperta d'uno strato d'olio che impedisce l'emanazione dell'idrogeno solforato di cui è satura l'acqua medesima.

Il gas raccolto nel gassometro vien condotto nel laboratorio in due camere apposita, di cui l'una sta sovra l'altra ed ambedue comunicano con un camino alto 28 m. In ogni camera su di un tavolo lungo e stretto v'ha un certo numero (8 nel disegno dell'A.) di piccoli armadii di legno alti m. 0,60, larghi m. 0,28 e profondi m. 0,3, ognuno de' quali anteriormente è munito di una porticina con due tastre di vetro, di cui l'inferiore incastrata in apposita cornice di legno può scorrere su e giù. In ogni armadietto le pareti laterali convergono posteriormente l'una verso l'altra fino a lasciare fra di loro una fessura verticale larga 4 centimetri: dietro queste fessure v'ha una specie di canale ove tutte sboccano, alto quanto gli armadii e largo 8 centimetri e prolungantesi fino a che altraversata una parete della camera va a finire entro il grande camino. Con tale disposizione riesce così efficace l'azione di quest'ultimo che ogni menoma traccia d' idrogeno solforato che possa espandersi nei piccoli armadii viene tosto aspirata via.

Un tubo orizzontale di piombo posto al di sopra dagli armadietti comunica da una parte col gassometro e conduce l'idrogeno solforato nei singoli armadii mediante altri tubi,che dal primo derivano: tra questo ed il gassometro v'ha un robinetto ed ognuno dei tubi derivanti dal primo oltre l'averne uno simile ne ha un altro senza impugnatura she una volta per sempre viene collocato in modo che se anche il primo robinetto fosse del tutto aperto, il gas potrebbe effluire solamente a poco a poco.

Il recipiente che contiene il liquido da trattarsi coll'idrogeno solforato si pone in uno degli armadii e vi si fa giungere il gas mediante un tubo di vetro posto in comunicazione col tubo che deriva dal condotto orizzontale. Ad impedire che per rottura o rovesciamento dei vaso il contenuto si versi nel vicino canale o nella camera, il suolo d'ogni armadio è limitato anteriormente e posteriormente da un regolo di legno alto un dito, e nel mezzo del suolo stesso v'ha un pertugio circolare attraverso cui il versato passa in un tubo di piombo sottostante e leggermente inclinato verso un ampio recipiente nel quale sbocca.

Presso la serie del piccoli armadii se ne trova un altro più grande, largo m. 0.5, profondo m. 0.55, alto m. 0.6 e del pari comunicante posteriormente col canale che mette capo nel camino. Questo armadio è fatto per ricevere i v si più grandi che non sarebbero contenuti nei primi armadietti e per condurre l'idrogeno solforato in quei liquidi che nello stesso tempo devono essere scaldati : pertanto il fondo superiore di questo armadio è coperto d'una lamina di zinco per proteggere il legno dai raggi calorifici.

Le due camere ove trovansi l descritti apparecchi ad idrogeno solforato sono così disposte che non vi si può accedere per via diretta dalle sale di lavoro. Inoltre si è stabilito per regola generale che i liquidi impregnati d'idrogeno solforato debbono essere filtrati in queste camere; dalle quali per allontanare di poi anche le più piccole quantità di esso gas serve un'apertura munita di porticina praticata in una parete e che niette direttamente la camera in comunicazione col grande camino: pochi minuti di aspirazione bastano a rinnovare in modo completo l'aria del piccolo ambiente.

₽<÷£>©

## CHIMICA GEOLOGICA

# Sopra un supposto nuovo vulcano della Sicilia Nota di O. SILVESTRI

#### Prof. di chimica generaje nella R. Università di Catania

Ai primi dell'anno corrente alcuni giornali italiani e stranieri diffusero la notizia che un nuovo vulcano sorto improvvisamente in Sicilia stava divampando ed ardendo nell'interno dell'isola con grave danno di popolazioni e campagne. La voce sparsa mosse in molti la curiosità e il desiderio di sapere che cosa in fondo vi era di vero e poiche nessun periodico scientifico ne ha parlato finora, comunico la presente nota destinata a dare tutte le opportune delucidazioni.

Mi approfitto per le notizie locali di un interessante rapporto che devo alla gentilezza del prof. Ottone Foderà Ingegnere delle miniere del distretto di Caltanissetta, scritto dal di lui assistente A. Grioni che egli, per incarico del governo, inviò sul posto quando sul finire del decembre dello scorso anno 1870 si diceva comparso un nuovo vulcano nel comune di Bivona, cioè nell'interno della regione occidentale dell'isola.

Prima però di venire al soggetto di questa nota mi è necessario prendere le mosse da alcune considerazioni generali. Il suolo della Sicilia tanto interessante sotto l'aspetto chimico geologico per tutti gli svariati fenomeni che ha presentato durante l'epoca terziaria e di cui vediamo le testimonianze nei grandiosi giacimenti di gesso, di sale e di zolfo, nonchè per i fenomeni vulcanici di cui è tutt'ora ampio teatro, ci presenta nella successione dei varii terreni terziari un esteso deposito di argille salate il quale per la posizione stratigrafica si riferisce secondo i recenti studi al principio del periodo miocenico, cioè al miocene inferiore (1).

Queste argille di origine marina, come lo dimostrano alcune foraminifere (Orbuline e Globigerine) che generalmente contengono, vedonsi ora in gran parte coperte dalle successive formazioni terziarie prima delle quali e insieme alle quali subirono varj sollevamenti per cui vennero portate a differenti altitudini al di sopra

(1) Vedi l'interessante memoria • Sulla formazione solfifera della Sicilia — dell'ingegnere Sebastiano Mottura — Torino 1870.

64

502

del livello del mare. Limitando il nostro ragionamento all'orizzonte geologico delle marne salate del miocene inferiore, queste presentano la sede di fenomeni che hanno richiamato l'attenzione fino dalla più remota antichità. Esse compariscono allo scoperto quà e là in varj punti del suolo della Sicilia a costituire come de' bacini più o meno estesi intorno ai quali per lo più si vedono le manifestazioni di fenomeni dovuti a potente azione dinamica e chimica (1) e nei quali si compiono tutt'ora dei fenomeni chimico-geologici che sono l'ultime manifestazioni di quelle cause idrotermiche alle quali dobbiamo la ricchezza minerale caratteristica della Sicilia.

Questi bacini per essere formati in generale da argille salate, per dare scaturigine ad acque parimente salate si conoscono com'è noto col nome di Salse, di Vulcani idroargillosi e localmente a Girgenti in Sicilia di *Macalube* o *Mayharuche* nome lasciato dagli arabi; e si vedono come già ho detto in varj punti del suolo siciliano. In fatti partendo dalla regione orientale dell'isola e progredendo verso la occidentale, ne troviamo a Paternò, a San Biagio (Valcorrente); a Santa Venera (presso Acircale (2)) a Fondachello (presso Giarre); a Palagonia (2) nel Vallone del Parco (presso Aidone); a Floristella a Terrapilata e Xirbi (presso Caltanissetta); sotto Villarosa; tra Musumeli e Serradifalco; a Casteltermini; in Aragona (presso Girgenti); a Cianciana (presso Cattolica); a Palazzo Adriano (a tramontana di Bivona) ecc. Tra gueste le più celebri sono le Macalube di Aragona presso Girgenti perché presentando un'estensione maggiore e per la loro posizione essendo più facilmente praticabili si conoscono d'antichissima data e si sa che già da quindici secoli si sono sempre mantenute in attività. Tutte però hanno, indipendentemente dall'estensione variabile di suolo argilloso che ne rappresenta il bacino, il medesimo aspetto generale: vi si vedono quà e la dei piccoli coni di argilla i guali nella loro cima hanno scavato un cratere che rigetta continuamente un liquido fangoso più o meno salato, attraversato da

<sup>(1)</sup> L'ing. S. Mottura ha osservato per il primo che talvolta si nota intorno a questi, perfino il completo rovesciamento d'una serie di stratificazioni, come p. e. al Pecoraro presso la Salsa di Floristella.

<sup>(2)</sup> La sorgente di acqua solfurea di Santa Venera presso Acireale e quella che forma il lago dei Palici o di Nafta presso Palagonia, ambedue accompagnate da emanazioni gassose della stessa natura, devono considerarsi come manifestazioni particolari del medesimo fenomeno delle salse.

balle di materia gassosa che si sprigiona e facilita l'uscita del fango medesimo. il quale contribuisce via via, per il deposito che lascia, all'incremento dei piccoli coni mentre il rimanente costituisce un ruscelletto continuamente alimentato. Ciò finchè non sopraggiunge l'epoca delle pioggie, nella quale cambia l'aspetto della supeficie dietro la facile azione meccanica che gueste esercitano sopra un terreno melmoso: i piccoli coni spariscono e in loro vece rimangono scavati dei piccoli bacini in cui per il ramollimento del suolo otturandosi tutte le crepature all'intorno, il gas si sviluppa sovente con energia maggiore che nella stagione asciutta nella quale può sembrare talvolta che venga perfino a mancare. Infatti in molti casi nel colmo della estate l'acqua fangosa salata che è rigettata dai piccoli coni non è bastante per resistere all'evaporazione sollecitata dal calore e dalla siccità dell'aria e la superficie del suolo si riveste di cristalli di sale marino, mentre i crateri mostrano al nudo delle aperture le quali sembra apparentemente che non sviluppino nemmeno materia gassosa, ma guesta non manca mai e la si vede subito riempiendo artificialmente di acqua i crateri medesimi.

Tutte le salse presentano costantemente disseminata nella loro superficie argillosa una notevole quantità di sesquiossido idrato di ferro in forma di concrezioni più o meno voluminose e rotondeggianti: di più vi si osservano dei frantumi di roccie più antiche, silicee ed arenacee ed intercalati nell'argilla vi sono degli strati di carbonato di calce ora in forma d'incrostazioni, ora compatto, ora pisolitico, ora cristallizzato nella forma della calcite, ora in quella dell'aragonite; fatti tutti che ci svelano la storia del fenomeno e le varie condizioni chimiche, dinamiche e termiche delle acque che lasciarono i loro depositi.

Da quanto ho accennato si deduceche debole è l'attività che generalmente presentano le salse nell'attualità e dacchè si conoscono nell'epoca storica. Però di tanto in tanto ci fanno osservare una eccitazione di poca durata che il più delle volte è preceduta da qualche parziale terremoto. In questa eccitazione si modificano le condizioni di calma del fenomeno e l'acqua fangosa viene spinta al di fuori con tale impeto da costituire delle grosse, alte e spumanti colonne di liquido spesso termale in seno di cui gorgoglia abbondante sviluppo di materia gassosa infiammabile con odore di acido solfidrico e bidachello presso Giarre (2); nel febbraio del 1866 nella Salsa o Salinella di Paternò dando luogo ad importanti fonomeni da me studiati (3). Più recentemente ancora sul finire del giugno 1870 dopo un terremoto locale e alguante detonazioni la Salsa del Vallone del Parco presso Aidone diè principio ad un'eruzione di fango che durò pochi giorni. (4)

Ciò premesso il nuovo vulcano che si diceva sorto nel Comune di Bivona con pericolo degli abitanti, ha mostrato di essere niente più che uno stato di eccitazione, paragonabile a questi accennati, verificatosi per alcuni giorni dal 23 dicembre 1870 in una salsa già precedentemente conosciuta nel periodo di calma ordinaria. Infatti dal già citato rapporto dell'ingegnere A. Grioni si rileva di più importante quanto segue « Recatosi egli il dì 27 decembre 1870 sul luogo dell'annunziato fenomeno trovò che invece di essere nel comune di Bivona era più al Nord nel comune di Palazzo Adriano e precisamente nel feudo detto il Ceuso di proprietà del Duca di San Clemente a circa 7 chilometri in linea retta dal detto Capoluogo di circondario. La eruzione di fango si verificava sotto la pendice meridionale dei due monti calcarei detti Tallerita e Ceva ove in un suolo argilloso ricoperto in parte dal detrito dei monti soprastanti scorgevansi scavati alcuni crateri e tre principalmente. Uno di questi attirava in modo speciale l'attenzione come causa di non lieve timore per i supestiziosi popolani. La sua forma era elittica con un asse maggiore di m0, 60 ed un'asse minore di m0, 30. Mostravasi sempre rigurgitante di acqua fangosa che vi scaturiva con somma veemenza e con quello strepito che è capace di produrre un liquido melmoso in movimento sì per la spinta propria che per lo sviluppo di abbondante materia gassosa che dal medesimo si sprigiona. La temperatura determinata nel basso fondo del cratere era di 8°, 5 R. e poco inferiore all'esterna che giungeva a 9°, R. Il gas emanava un odore bituminoso molto marcato, accompagnato da quello di acido solfidrico; era facimente infiammabile avvicinandovi

(1) L'odore bituminoso è dovuto ad un denso petrolio che in forma di goccie è trasportato dal liquido e vi produce come una nera spuma.

(2) V. Mem. Sulle salse di Fondachello del prof. A. Mercurio. Catania 1847.

(3) Vedi O. Silvestri. Le salse e la eruzione fangosa di Paterno. Catania 1866. I fenomeni vulcanici dell'Etna ecc. pag. 220. Catania 1867.

(4) Devo questa notizia ad una comunicazione fattami dal sig. Vincenzo Cordova deputato al parlamento, il quale ebbe la gentilezza di farmi conoscere alcune sue osservazioni.



un corpo acceso e produceva delle fiamme di debole luce dell'altezza di circa 10 centimetri. Essendo lo sviluppo del gas abbondante e continuo, le fiamme per quanto oscillanti sulla superficie del liquido, duravano finchè una forte corrente d'aria o altra causa non le spingeva.

Tanto il gas come l'acqua motosa sgorgavano facilmente nel suolo argilloso circostante, ovunque si scavava o praticava qualche foro alla profondità di circa un metro, talchè si potevano produrre a volontà dei nuovi crateri. La materia terrosa che scaturiva con l'aqua era di aspetto nerastro.

Finalmente al di sotto della detta località sede del fenomeno, sulla sinistra sponda del torrente Santa Margherita a 200 metri circa in direzione di ponente, dall'eremitaggio denominato la *Madonna dell'Olio* al S. S. O. di Bivona, s'incontra una piccola sorgente di petrolio che sgorga ai piedi di uno strato calcareo nella quantità non maggiore di un litro al giorno. Tale quantità dietro le assicurazioni di un frate custode di questo piccolo sgorgo dovrebbesi ad un aumento verificatosi da qualche mese sulla quantità che prima era più scarsa (1) ».

Da queste notizie chiaro dunque apparisce che l'osservato fenomeno non è che un breve periodo di maggiore attività presentatosi nella salsa di Palazzo Adriano. Anche studiando chimicamente il fenomeno medesimo sui materiali raccolti in quella occasione e che sono stati messi a mia disposizione ho ottenuto dei risultati presso a poco identici a quelli che già feci conoscere nel 1866 nell'occasione dell'eruzione fangosa di Paternò.

L'acqua fangosa eruttata ha una densità a 17°C. di 1,1246. Presenta un odore di acido solfidrico e manifesta una reazione alcalina per il bicarbonato calcico che contiene disciolto e che produce, soggiornando nel punto ove scaturisce alla superficie del suolo un deposito incrostante per la trasformazione in carbonato : questo deposito si può raccogliere in grande quantità intorno ai crateri e si osservava in piccola proporzione lasciando a sè l'acqua in una bottiglia.

Le materie solide vomitate in sospensione nell'acqua sono formate da una fanghiglia nera a particelle tenuissime dalla quale nulla si

(1) La presenza del petrolio presso le salse è fenomeno che si ripete sovente ed è in connessione con la emanazione gassose di protocarburo d'idrogeno : a Girgenti vicino alle macalube vi è una sorgente di petrolio ed anche presso la salsa di Paternò abbiamo una lava basaltica sopragiacente alla formazione argillosa e la quale è tutta impregnata di petrolio. separa coll'analisi meccanica. Allo stato secco messa a contatto di una fiamma è capace di bruciare, tramandando un odore sulfureo e bituminoso per la presenza di zolfo e di un denso petrolio, i quali si possono separare colla distillazione e col solfuro di carbonio. Il primo è rappresentato da 0,060, il secondo da 0,410 su 100 parti in peso di materia.

Le sostanze solide saline disciolte nell'acqua si trovano nella quantità del 5 per  $\frac{9}{6}$  in peso, e sono rappresentate da sal marino in proporzione relativamente scarsa, accompagnato dal bicarbonato calcico e da piccola quantità di bicarbonato magnesico e ferrico i quali passando a carbonati semplici formano un deposito rappresentato da 0,250 per  $\frac{9}{6}$  in peso in rapporto alla quantità totale di materie saline. Oltre a ciò vi sono abbondanti solfati e specialmente di soda e di calce ai quali sotto l'influenza riduttrice di materie organiche bituminose e della temperatura sotterranea si può attribuire lo sviluppo dell'acido solfidrico e la presenza dello zolfo libero.

Finalmente circa la materia gassosa che accompagnava l'eruzione di fango di cui è parola, per quanto non possa esporre i risultati dell'analisi giacchè dopo essere stata raccolta ebbe a soffrire delle avarie per la difficoltà dei trasporti trattandosi di luoghi difficilmente praticabili (1) : tuttavia il fatto della facilità di combustione della detta materia dimostra essere questa prevalentemente rappresentata dai gas combustibili che sono formati in tutte le salse da un miscuglio di idrogeno protocarbonato e di idrogeno con traccie di acido solfidrico mentre tra i gas non combustibili vi si trovano associati costantemente l'acido carbonico, l'essigeno e l'azoto come accessorii.

E poichè circa la quantità prevalente dei gas combustibili rispetto a quella dell'acido carbonico e viceversa io distinguo tutte le salse in due categorie, cioè, in salse a gas naturali direttamente infiammabili e in salse'a gas naturali non direttamente infiammabili così la salsa di Palazzo Adriano è da riferirsi alla prima categoria. Come tale giacchè i miscugli gassosi caratteristici dell'una o dell'altra categoria presentano molta analogia nelle proporzioni del loro miscuglio in considerazione al tempo e alle varie fasi del fenomeno, così è da ritenersi che anche la materia gassosa della eruzione di fango di Palazzo Adriano avesse una composizione non differente

(1) Una sola bottiglia di gas raccolto dal sig. Ing. A. Grioni che potei avere mi mo strò all'analisi di aver perduto il gas primitivo ed essere ripiena di sola aria atmosferica da quella che si è trovata in tutte le analisi fin'ora fatte nelle salse consimili (1).

L'essere il vulcano idroargilloso di Palazzo Adriano situato lungi dall'Etna basterebbe per assegnargli subito il posto della duplice distinzione stabilita giacchè ho osservato che tutte le emanazioni gassose che sono comprese nel perimetro del grande vulcano o che si trovano a poca distanza da questo (eccettuata quella che accompagna la sorgente sulfurea di Santa Venera al Pozzo, presso Acireale che non conserva i caratteri generali delle vere salse) presentano una proporzione di acido carbonico assai prevalente ai gas combustibili testè citati (2) mentre al contrario in tutte le salse lungi dal perimetro dell'Etna. e sono le più, abbiamo una grande prevalenza dell'idrogeno carbonato e dell'idrogeno sull'acido carbonico (3). Questo fatto conduce a delle considerazioni di qualche importanza le quali mi riserbo di esporre in altra occasione e che appoggiano l'idea che tutte le salse distribuite sul suolo siciliano sono

(1) Anche recentemente nel mese di giugno ho analizzato sul mercurio i gas di tre salse della prima categoria per metterli in paragone tra loro ed ho avuto alla temperatura di 24° C i risultati seguenti :

	MACALUBE DI GIRGENTI GAS RACCOLTO il 14 ag. 1866	TERRAPILATO GAS RACCOLTO il <del>22</del> maggio 1871	FLORISTELLA GAS RACCOLTO il 27 mag. 1871
Idrogeno protocarbonato.	91,836	98,648	96,000
Idrogeno	7,653	1,351	3,000
Acido carbonico	1,626	4,639	1,626
Ossigeno	0,406	1,229	0,406
Arcato	0,540	(tracce)	1,000
	102,031	102,867	102,032

(2) È noto che nel perimetro dell'Etna vi sono molte emanazioni di solo acido carbonico come p. e. quelle che accompagnano le sorgenti di acqua acidula di Paternò, della Vanchella in Valcorrente, della Valle di S. Giacomo presso la Zafferana ec.

(3) Da tutte le numerose analisi che ho fatto fin ora e tenendo conto di quelle di H. S. Claire Deville, Barnemann e Fouquè, risulta che su 400 parti in volume di materia gassosa non inflammabile delle salse presso l'Etna la proporzione dell'acido carbonico varia tra 74,99 e 98,33; quella dell'idrogeno e idrogeno protocarbonato tra 0,88 e 4,76. Invece le emanazioni gassose che appartengono alle salse lungi dall'Etna mostrano una quantità complessiva d'idrogeno e idrogeno protocarbonato che varia tra 40,88 e 99,99; quella dell'acido carbonico è compresa tra 0,26 e 3,13.

# 508

le ultime manifestazioni di una vulcanicità generale che ha avuto una grande azione nella costituzione geologica dell'isola (1); mentre quelle speciali comprese nel perimetro dell'Etna o prossime a questo oltre a mostrare i residui della vulcanicità antica mostrano anche l'influenza del centro vulcanico attuale presso il quale si trovano.

### Dell'azione chimica della luce solare sull'olio d'oliva

### Nota di LUIGI MOSCHINI

Assistente chimico nella stazione agraria di Prova in Udine.

In una perizia chimica eseguita nel laboratorio della Stazione Agraria di Udine sopra un campione d'olio incoloro che si dava per olio d'oliva, quantunque l'olio stesso avesse reazione acida ben pronunciata, e si comportasse ai reattivi come gli olii essiccativi, e perciò si potesse asserire francamente non essere quello olio d'oliva genuino rimaneva però il dubbio che potesse essere una mescolanza d'olio d'oliva e d'olio di papavero, o semplicemente olio d'oliva reso in qualche modo scolorato, forse anco per l'azione della luce solare. A schiarire un tale dubbio fu necessario istituire una serie di esperimenti sopra l'olio in discorso; e di questi il Direttore della Stazione di Prova prof. Fausto Sestini a me volle affidata l'esecuzione.

Presi a tale scopo dell'olio d'oliva genuino, e messo in un bicchiere comune lo esposi all'azione diretta della luce solare sotto una campana di vetro aperta superiormente affinché l'aria fosse con esso a continuo contatto, curando però che non vi entrasse polvere. Altra parte del medesimo olio fu posto invece in una boccia di vetro ben chiusa in luogo affatto oscuro.

Dopo pochi giorni l'olio esposto alla luce cominciò a scolorirsi, dimodochè trascorso appena un mese era divenuto quasi incoloro. Da questo punto cominciai a determinare il peso specifico di confronto con l'olio medesimo che teneva all'oscuro, e per dire il vero notai una ben piccola differenza fra l'uno e l'altro; tale anzi da

(1) Vedi Mem. citata dell'Ing. S. Mottura.

Digitized by Google

non doversi neppur tenere a calcolo. Sottoposi quindi ambedue gli olii all'azione dell'acido solforico della densità di 1,63, dell'acido nitrico della densità di 1,33, d'una soluzione di soda caustica densità di 1,34 e per ultimo d'una dissoluzione di mercurio nell'acido nitrico concentrato, nelle proporzioni di 1 parte di detta soluzione e 12 parti d'olio.

Questa prima prova fu fatta il 12 maggio 1871, ed osservai, che mentre l'olio d'oliva non decolorato, come bene noto:

per l'azione dell'acido solforico si colorava in verdastro

nitrico
 idem
 della soda caustica
 giallastro chiaro,
 il medesimo olio reso incoloro per l'azione della luce

per l'acido solforico si colorì in giallo rossastro sporco

» » nitrico » » bianco"

» la soluzione di soda caustica idem.

La soluzione di nitrato di mercurio tanto sull'olio colorato che su quello scolorato dal sole si comportò nella medesima maniera; cioè dopo 12 ore circa di contatto avvenne la solidificazione completa dell'uno e dell'altro.

Debbo fare avvertire che l'olio decolorato si tenne esposto alla luce finchè furono ultimati gli esperimenti. Un secondo trattamento coi medesimi agenti chimici sopra ricordati feci il 6 giugno 1871, ma non potei notare alcuna differenza dalla prima prova per l'azione dell'acido solforico, dell'acido nitrico. e della soluzione di soda caustica. La soluzione di nitrato di mercurio invece, mentre fece solidificare completamente l'olio naturale, rese appena più denso l'olio decolorato, e si formò in fondo della provetta, nella quale feci l'esperienza un sedimento giallo-rossastro.

Il 22 giugno e 17 luglio 1871 ripetei il medesimo esperimento, ed anche queste due volte l'azione dell'acido solforico, dell'acido nitrico e della soluzione di soda caustica diede le medesime risultanze; mentre che per l'azione del nitrato di mercurio osservai una differenza veramente notevole inquantochè mentre l'olio non decolorato dopo 12 ore circa si solidificò completamente, l'olio dalla luce scolorito si mantenne liquido anche dopo trascorsi 15 giorni assumendo fin da principio un coloramento giallo-rossastro. Anche l'azione esercitata sulle carte azzurre di laccamuffa dall'olio decolorato fu molto pronunciata, e crebbe d'intensità a misura che si prolungò l'azione della luce solare sull'olio stesso.

Dalle risultanze ottenute a noi sembra si possa concludere, es-

65

sere possibile distinguere (come suggeriscono gli autori) l'olio d'oliva da altre specie d'olii coll'acido solforico, coll'acido nitrico e colla soda, solamente quando il medesimo si presenti nel suo stato naturale; ma quando esso sia stato sottoposto per qualche tempo all'azione diretta della luce solare non è più possibile questa distinzione; essendochè per tale alterazione l'olio d'oliva, come sopra si è dimostrato, cambia totalmente le sue proprietà chimiche.

In fine deve notarsi che l'olio d'oliva scolorato dalla luce scioglie assai bene la fucsina, e si colorisce di rosso; e perciò l'uso di questa sostanza colorata raccomandata da Jacobsen per riconoscere la presenza degli acidi grassi liberi aggiunti per frode agli olii, potrebbe far credere falsificato un olio che avesse sopportato per qualche tempo l'azione della luce solare.

L'olio d'oliva nel suo stato naturale tiene in soluzione una sostanza giallognola che per l'azione degli acidi, e della soda caustica dà luogo alla caratteristica e ben nota colorazione verdastra. La luce solare altera profondamente tale materia colorante; tanto che l'olio per sì fatto modo scolorato non presenta più la proprietà di colorarsi in verdastro con quei reattivi. Ma la luce solare opera anche altre modificazioni nei costituenti dell'olio; ed in ispecie modifica profondamente l'oleina, e le fa acquistare una delle proprietà fondamentali dell'*elaidina*; quella cioè di non solidificarsi con il nitrato di mercurio misto a prodotti nitrosi. Nel tempo stesso si formano degli acidi liberi, e l'olio acquista odore e sapore di sostanza rancida.

Dal laboratorio Chimico della Stazione Agraria di Prova in Udine 20 luglio 1871.

#### Bivista di chimica tecnica

INDICE. - 1. Sull'azione del freddo sull'acciaio e sul ferro. - 1. Bronzo con fosforo. - 3. Leghe da cuscinetti. - 4. Preparazione delle leghe di ferro e ai manganese. - 5. Falsificazione della fucsina. - 6. Nero'd' anilina. - 7. In qual modo si comportino coi reagenti le stoffe tinte con rosanilina. - 8. Informazioni industriali intorno all'alizarina artificiale. - 9. Nuovo colore verde brillante sulla lane. - 10. La salsa di senape da tavola riconosciuta come veleno. - 14. Preparazione dell'acido acetico secondo il processo di Pasteur. - 12. Nuovi processi di conservazione della carne. -13. Macchine per fabbricare ghiaccio. -14. Sulla cottura dell'olio di lino per la preparazione delle vernici. - 15. Sostanza da impiegarsi nel bucato. - 16. La vatura della lana. - 17. Nuovo processo di preparazione del cloro. - 18. Concentrazione dell'acido solforico. - 19. Sugli espedienti per evitare le incrostazioni delle caldaje. -20. Cemento selenitico. -21. Il tannino nelle fabbriche di birra. -22. Sul l'impiego della polvere di carbone come combustibile.

1. Col riassunto statistico che abbiamo pubblicato in questa Gazzetta (peg. 251) noi non abbiamo creduto di sciogliere la importante questione che si agita adesso tra i teorici ed i pratici intorno all'azione esercitata sul ferro dagli abbassamenti di temperatura. Noi non vogliamo ne possiamo far conoscere al lettore i molti e particolareggiati lavori sperimentali eseguiti allo scopo di dilucidare quell'argomento in vantaggio si della teoria che della pratica, ma bensi ci limitiamo unicamente a tener dietro da lungi al loro andamento ed a comunicare brevemente in questa rivista i loro risultati.

La question<sup>3</sup> dell'azione del freddo sul ferro è attualmente dibattuta con grande vivacità da molti notissimi metallurgisti e fisici d'Inghilterra, e chi desiderasse acquistarsi più estese informazioni non ha che a consultare le diverse memorie che furono ultimamente presentate all'adunanza della • Manchester Literary and Scientific Societydi cui il giornale l'Engineering (1871 pag. 82) pubblicò un completo rendiconto.

Confermiamo di nuovo ciò che abbiamo detto a pag. 251 di questa Gazzetta che cioè, i pareri emessi dai singoli esperimentatori a proposito della questione che ci occupa sono assai discordanti. Se per altro si esaminano ben bene da vicino e si cerca di trovare la cagione di tanta discordanza si trova che la discordanza in fin dei conti non è che apparente quando si prendano in considerazione oltre i risultati delle indagini fisiche, anche quelli delle indagini chimiche.

Ormai non può quasi più sussistere il dubbio che il freddo opera una diminuzione della capacità di resistenza del ferro all'urto ed alla scossa, specialmente in quelle qualità di ferro che sono impiegate per la fabbricazione delle rotaje ed in quelle in cui il fosforo si trova presente in considerevole quantità. L'acciajo invece sembra sentir meno l'azione del ferro ed è perciò che nei climi freddi riesce conveniente la sua sostituziona a quest'ultimo. Per quanto riguarda la capacità del ferro e dell'acciaio di resistere al piegamento bisognerebbe convenire che la capacità che hanno questi materiali di sopportare un peso morto è piuttosto aumentata che diminuita dal freddo; ma è difficile lo stabilire un rapporto fra le due resistenze (quella al piegamento e quella all'urto) specialmente quando si tratta solo di piccole scosse.

Inoltre non può quasi sussistere alcun dubbio che le vicende di temperatura esercitano un comeiderevole influsso sul ferro e sull'acciajo, e che questo influsso è tanto più grande quanto più forte e più rapido è il mutamento di temperatura. Ma la qualità dei ferro varia considerevolmente e queste diversità modificano molto sensibilmente la capacità del materiale di soddisfare a certe esigenze e dovrebbe essere primo compito del costruttore di ferrovia quello di studiare sia le proprietà meccaniche che la composizione chimica del ferro da lui impiegato, sia sciegliendo quella qualità che meglio si presta a' suoi scopi. Così p. e., è mostrato che il fosforo diminuisce la re-

Per quanto poi si riferisce alla differenza fra il ferro fucinato e l'acciajo in riguardo alla loro durata nei climi freddi, non si può quasi dubitare che un acciajo dolce contenente 1/3 fino ad 1/2 p. 100 di carbonio merita la preferenza. Infine trovi quà posto ancora una parola intorno al metodo di prova del ferro e dell'acciajo: è a desiderarsi che in generale tutti i materiali impiegati nella costruzione delle ferrovie siano sottoposti ad un esame che sia corrispondente allo scopo che que' materiali devono raggiungere e che in ogni caso la prova sia fatta sotto le medesime circostanze. Il ferro e l'accialo destinati per le ferrovie dovrebbero essere esaminati in riguardo della loro durezza, uniformità e resistenza all'urto, determinata la resistenza allo stiramento si dovrebbe stabilire il limite d'elasticità e l'allungamento che si effettua prima dello stiramento. Ma oltre l'indagine meccanica si dovrebbe eseguire un'accurata analisi chimica allo scopo di determinare la quantità di carbonio, silicio, fosforo, zolfo, ec., contenuti nei materiali in questione; influe le prove meccaniche dovrebbero eseguirsi a temperature ad un dipresso corrispondenti a quelle, alle quali si troveranno i materiali in uso. Osservando tutte queste cautele si impiegherebbe nel posto voluto il più confacente materiale e sarebbero così evitate fratture che sono sovente irreparabili o lo sono solo con grande spesa.

**2.** A proposito dell'azione del fosforo sul bronzo di cui fu fatto cenno nella precedente rivista di questa *Gazzetta* comunichiamo ai lettori che si interessano di tale argomento le seguenti informazioni. Si sa già da lungo che nella fusione del bronzo l'ossidazione che quasi sempre avviene durante quel processo agisce sfavorevolmente sulla qualità del metallo e si è quindi cercato il mezzo di affettuare la riduzione dell'ossido di stagno formantesi mentre si fonde la lega. Si impiegò dapprima lo spediente di agitare la massa liquefatta con bastoni di legno; più tardi fu adottato con un certo successo il suggerimento di aggiungere un po' di zinco alla lega fusa: quest'ultimo metallo doveva agire come riducente al pari del carbonio del legno : sì l'uno che l'altro ripiego per altro non presentarono un'azione uniforme e in tutto suddisfacente.

L'impiego del fosforo come dissossidante fornisce invece risultati sempre uniformi. Le molte esperienze eseguite a questo proposito hanno poi messo in luce molte delle straordinarie ed inaspettate proprietà che il bronzo acquista mediante l'aggiunta del fosforo. Il colore della lega si fa più carico, la grana o dirò meglio la frattura rassomiglia a quella dell'acciajo; l'elasticità cresce in ragione dell' 80 per 100 e la resistenza assoluta in ragione del 170 per 100.

Secondo le esperienze di Montefiore Levy e di Kimtzel, il bronzo fuso con fosforo fornì mediante un lento raffreddamento risultati ancor più favorevoli dell' ordinario giacchè la sua resistenza assoluta crebbe in ragione del 274 p. 400.

La durezza del bronzo fosforato è così notevole che gli strumenti impiegati per la sua lavorazione devono essere di acciajo durissimo; la lega fusa è liquida e scorrevole e penetra in tutti i più minuti incavi della forma e quantunque il suo punto di fusione non sia molto discosto da quello del bronzo ordinario, nullameno essa può essere colata a temperatura più bassa poichè la massa liquefatta è fluidissima.

La nuova lega si presta specialmente alla fabbricazione di certe parti delle armi portatili, e ciò fu constatato particolarmente nelle fabbriche di armi del Belgio nella costruzione dei fucili Gomblain. Gli esperimenti fatti a Liegi con tali armi diedero molto soddisfacenti risultati quantunque si fossero impiegate grosse cariche; (si sperimentò gradatamente cominciando dalla carica di 5 gr. di polvere ed una palla e progredendo fino a 30 gr. di polvere e 45 palle). Le ditte Gilldeaux di Churlenoi e Blondiau di Ly-le Chateau sostituirono con vantaggio i cilindri di bronzo con fosforo ai

e della scossa.

cilindri di bronzo ordinarii nei loro laminatoi. Si pensa anche di impiegare il nuovo bronzo per tutti quegli organi di macchine a vapore che sono sottoposti a grandi attriti.

Il nuovo bronzo inoltre grazie al suo colore più carico ed alla sua maggiore durezza si presta benissimo per statue ed oggetti di decorazione e di ornamento. Ed infine è da rimarcarsi, questo vantaggio essenziale che il bronzo vecchio può acquistare tutte le suindicate proprietà quando venga fuso con alquanto fosforo.

(Wochenschrift des niederoesterreichischen Gewerbevereines-1871-N. 19)

P. S. Completiamo queste notizie col comunicare che la presenza del fosforò nel bronzo è un preservativo contro l'azione corrosiva dell'acqua di mare. Questa proprietà è nota già da qualche tempo (anche pel rame), e fino dal 1887 fu concessa una patente ad A. e H. Parkes, per il miglioramento delle coperture di rame e leghe di rame impiegate per bastimenti. La produzione industriale di rame fosforato data però solo dal 1866 e la ditta · Stephenson Jube Company · cominciò a fabbricare da quella epoca rame con  $\frac{1}{8}$  fino ad  $\frac{1}{2}$  p. 100 di fosforo.

3. Come lega durissima per cuscinetti di alberi motori è ora raccomandato in Inghilterra il così detto Antifriction Metal per la cui fabbricazione J. Hoyle di Wheelton ottenne recentemente una patente. Si prepara l'antifriction metal fondendo 24 p. stagno con 33 p. di piombo e aggiungendo quindi alla massa liquefatta 6 p. di antimonio ridotto in polvere fina.

4. Ad illustrazione di quanto comunicammo a pag. 334 intorno alla preparazione della lega di ferro per la fabbricazione dell'acciajo Bessemer, possiamo annunciare ai lettori che se ne interessano, avere la Società di Terre Noire inviato a sir W. Fairbairn alcuni campioni di acciajo fabbricato col nuovo processo Henderson Bessemer perchè li sottoponesse ad un esame della loro resistenza assoluta. Il rendiconto delle indagini di sir W. Fairbairn è raccolto in sei tabelle che furono pubblicate nell'*Ingineering* (1871 pagina 236) insieme alla descrizione particolareggiata che ne fece Ferd. Kohn ingegnere civile di Londra nella riunicne dell'*Iron and Steel Institute.* Ciò che noi possiamo dire sì è che il nuovo acciajo fornì ottimi risultati e che sir Fairbairn ne lodò le pregevoli qualità dichiarando che esso ha davanti a sè un bell'avvenire.

5. Una nuova falsificazione da aggiungersi a quelle ricordate in questa Gazzetta a pagina 252 e 330, è la falsificazione della fucsina segnalata recentemente nel Dingl. Polyt. Jour, 1871-339, da Alb. Ungererer chimico a Vienna. Egli trovò che si vende per fucsina una massa cristallina la quale non è altro che dello zuccaro candito in pezzetti di mediocre dimensione che furono colorati superficialmente mediante una soluzione concentrata di fucsina e che hanno veramente l'aspetto della fucsina genuina. Il modo di riconoscere questa frode è identico a quello indicato a pag. 330 nel caso della falsificazione della rosanilina con zucchero ordinario.

6. A soddisfare la curiosità che l'ultima comunicazione da noi data a pag. 330 sul nero d'anilina può aver destato nei lettori di questa rivista diamo oggi alcune più particolari informazioni sui medesimo argomento. Esse sono fornite da Arm. Müller di Zurigo il quale annunciò non è molto aver egli trovato il modo di ottenere un bel nero di anilina, ed essersi valso del medesimo con grande vantaggio nella sua stamperia di cotone. La pasta da lui inplegata viene preparata nel modo seguente : 20 gr. di clorato di potassa, 30 gr. solfato di rame, 16 gr. di cloridrato d'ammoniaca e 40 gr. di cloridrato d'anilina sono sciolti in 500 centim. cub. di acqua : la miscela è scaldata a 60° e quindi è tolta dal fuoco : dopo due o tre minuti la massa si gonfia emèttendo vapori di odore molto ingrato e nocivi agli organi respiratorii. Se nel decorso di alcune ore la massa non si è interamente colorata in nero, bisogna portarla di nuovo a 60° nel che è prudente guardarsi dai vapori che si svolgono. La pasta è abbandonata per un giorno o due all'aperto; e quindi viene lavata con grande cura finchè nel liquido di lavatura non si riscontrino più sali e così si ottiene una massa di un color nero carico. Desiderandosi invece un color nero traente al turchino, si deve impiegare come ultima acqua di lavatura una soluzione di bleu d'anilina (20 gr. bleu solubile in 4 litro d'acqua). Le paste nere o nero turchine ottenute con tali processi rappresentano la materia colorante ossidata, e a seconda del bisogno vengono mescolate colla voluta quantità di albumina e applicate. L'impiego di questo colore potrebbe in grazia della sua intensità e del buon prezzo (colla ricetta precedente si ottengono 60 a 65 gr. di materia colorante solida) estendersi molto specialmente nelle stamperie di cotone e dl lino che lo impiegano allo stato di pasta : sotto forma di polvere e mescolato con una soluzione di gomma il colore in discorso acquista tutto l'aspetto dell'inchiostro della China e si può impiegare come suo sostituto.

7. Sono assai interessanti le ricerche che Filippo Hollam intraprese allo scopo di decidere se la fucsina che si trova fissata sulla fibra tessile contiene ancora gli atomi di idrogeno rimpiazzabili con radicali, e se quindi fosse possibile sulla stoffa già tinta di trasformare il rosso in altri colori. Hollam riuscì a trasformare in violetto il colore rosso di fucsina applicato sulla seta, scaldando a 400° C. in uno spazio chiuso un pezzo di seta rossa insieme a joduro di etile. Quest'ultimo però deve essere completamente secco, poichè se vi è presente umidità la seta rimane intaccata in conseguenza della formazione di acido jodidrico.

luoltre conviene di mescolare il joduro di etilo con 6 volte il suo volume di benzina secca. Il violetto così ottenuto sostiene la lavatura molto meglio di quello ottenuto colla trietilrosanilina.

La trasformazione della fucsina in bleu è meno agevole ad ottenersi poichè questa reazione richiede una temperatura di circa 180° C. alla quale la seta comincia a soffrire. Riesce però completamente la trasformazione della fucsina in violetto rosso mediante il trattamento con aldeide. La seta tinta con fucsina cambia immediatamente il suo colore se viene immersa nell'aldei.!e greggio acidificato con acido solforico: la reazione si comple in mezz'ora: si può anche procedere diversamente cioè sciogliendo 1 p. di bicromato di potassa in 6 p. d'acqua aggiungendo 1 p. di acido solrico, e dopo un completo raffreddamento versando a poco a poco 1 p. di alcool. Quando la miscela è fredda vi si introduce la seta tinta in rosso. Il violetto rosso così ottenuto è di una grandissima vivacità durante il giorno. Impiegando una soluzione concentrata di aldeide si ottiene una tinta traente al turchino la quale resiste anche ad una soluzione bollente di sapone.

Non furono altrettanto felici i tentativi fatti per trasformare il rosso in verde d'anilina, poichè le condizioni opportune alla produzione del verde sono sfavorevoli alla conservazione della seta. Tutte le succennate ricerche furono da Holland estese anche alla lana ed al cotone e diedero gli eguali risultati (Chemical News. 1870 Dic.)

8. L'alizarina artificiale derivata dall'antracene viene fabbricata dalla ditta fr.lli Gessert di Elberfeld in grandi proporzioni ed in poco più di un anno si introdusse in tutte le stamperie di colore della Germania, Alsazia, Austria e Russia. L'alizarina artificiale dei frat. Gessert si trova in commercio sotto forma di una pasta che contiene 10 per 0/0 di materia colorante pura, senza aggiunta di altre sostanze straniere: in questo stato di pasta è il migliore che si convenga allo stampatore perchè l'alizarina in pasta si trova molto suddivisa ed è quindi appropriata a coprire estese suverficie.

Una pasta che fornisce allo stampatore un bel colore rosso è quella avente la composizione seguente.

29 p. pasta d'alizarina contenente 10 p. % di materia coloranta secca

10 p. acido acetico ad 8º Beaumé

10 p. olio d'oliva

3 p. di soluzione d'acetato di calce (25 p. acet. calc. in 400 p. acqua)

45 parti di soluzione concentrata di gomma.

Poco prima di stampare si agiunge alla precedente miscela una soluzione di 7 p.

acetato d'allumina ad 8º Beaumé: (questo acetato di allumina è preparato precipitando con soda da 5 chilg. di allume, il solfato basico di allumina, e aggiungendo quindi tanto acido acetico da fare il volume di 15 litri.

L'alizarina trova un'applicazione non meno importante nella tintura in lilas come sostituto dei così detti • fleurs de garance • 1 chilg. di pasta d'alizarina equivale a 7 e perfino 8 chilg. di fiori di garance. L'alizarina serve pure benissimo per la produzione del rosso turco ed in ciò supera la garancina perche si risparmiano tutte quellé costose e lunghe operazioni che si devono fare per isolare la garancina da tutte le altre materie coloranti gialle e brune che ne diminuiscono la vivezza. Inoltre il rosso ottenuto coll'alizarina è assai più brillante e puro.

Nella tintura di filati in rosso turco 1 p. di pasta d'alizarina può impiegarsi invece di 3 p.  $\frac{1}{2}$  di garancina; differenza che è proporzionale alla diversità de' prezzi.

Nella tintoria di Dunkeluberg in Elberfeld il rosa chiaro si ottiene con 3 chilg. di pasta d'alizarina o 300 gr. di alizarina secca per ogni 50 chilg. di filo: il rosa carico si ottiene invece con 4,50 chilg. di pasta d'alizarina o 450 gr. di alizarina secca per 50 chilg. filo.

L'alizarina sta dunque detronizzando la robbia e un bel giorno la rimpiazzerà del tutto: ciò è inevitabile: non si può predire il momento in cui sarà compita questa rivoluzione ma si può ritenere che grazie ai continui sforzi degli scienziati e dei tecnici la meta prefissa non è molto lontana. (Musterzeitung 1871 N. 21).

9. Non è per anco venuta ad alcuno l'idea di tingere in verde chiaro col prussiato rosso di potassa epperò le notizie seguenti riesciranno certamenle di interesse ai lettori che si occupano dell'arte tintoria. Pfundheller l'autore del nuovo processo così lo descrive. lo prendo su il chilg. di materia da tingere (panno, flanella, filo) 2,50 gr. prussiato rosso e 500-gr. di acido solforico inglese; mescolo queste sostanze in una caldaia colla materia da tingere, poi porto rapidamente la miscela all'ebollizione e lascio bollire per un'ora; dopo di ciò il panno o la flanella vengono ritorti, i fili levati dal bagno: intanto aggiungo a quest'ultimo 36 gr. di acido pierico (un po' di più se si vuole una tinta giallognola, un po' meno se la si desidera traente al turchino) rimetto la materia nel bagno e faccio bollire per un quarto d'ora in capo al quale l'operazione è terminata. Pfundheller asserisce di aver sempre ottenuto buoni risultati da questo processo e dice che variando le proporzioni degli ingredienti si ottiene la più grande varietà di tinte. È poi singolare la sua osservazione che i più bei colori si ottengono scaldando la caldaia molto rapidamente ciò che si raggiunge facilmente impiegando un tino di leguo in cui si introduce un getto di vapore: le materie da tingersi devono poi mettersi nel tino a freddo altrimenti si deve impiegare una quantità doppia o quasi doppia di prussiato.

#### (Dal Wollengewerbeblatt nel Polyt Journ. 1871-423).

10. Benchè l'impiego di foglia di piombo, o di stagno piombifero per la chiusura ermetica dei vasi contenenti comestibili dovrebbe essere generalmente riconosciuto pericoloso, e come tale proibito, nullameno si trova sempre in commercio una qualità di salsa di senape da tavola, dalla quale è necessario guardarsi in conseguenza della presenza del piombo nella foglia di stangno che chiude il vaso che la contiene. Questi vasi sono di vetro bianco e portano impressa l'elichetta seguente: Louit frêres et Ce Bordeaux Garantie-Grassée et fils. Moutarde diaphane au naturel, sono chiusi con un sottile turacciolo di zughero sopra il quale è assicurata una capsula di foglia di stagno portante impresso il nome della ditta.

Aprendo uno di questi vasi Gustavo Merz chimico di Chemnitz trovò tra la capsula suddetta e il turacciolo una grossa crosta di cristalli di acetato di piombo. Nella salsa contenuta nel vaso non si è poi trovato traccia di piombo sicchè bisogna ammettere che il vapore di acido acetico che aveva attraversato il turacciolo si era trasformato col concorso dell'aria in acetato piombico. Che se tale intingolo può passare senza pericolo tra le mani delle persone prudenti e che non ignorano il pericolo,

11. Come tutti sanno Pasteur è del parere che la formazione dell'aceto col vino sia dovuta ad un fermento speciale il Mycoderma aceti pianta microscopica che vive a spese dei componenti del vino e che possiede la proprietà di trasformare in aceto l'alcool del vino. Sull'appoggio di questa teoria Pasteur suggeri un nuovo processo di preparazione dell'aceto, processo sulla di cui pratica applicazione non si era per anco pubblicato nulla. Or non è molto ci fu comunicato che il processo Pasteur è stato praticato in Francia, e che il sig, Breton-Laugier di Orleans il quale lo adotto su grande scala ottenne per questa applicazione il premio proposto dalla Società d'Encouragement a chi migliorasse l'industria dell'aceto. Il signor de Luynes che fu il relatore della commissione incaricato di aggiudicare il premio conclude nei seguenti termini la sua relazione: • Gli apparati impiegati da Breton Laugier per la fabbrica- zione dell'aceto secondo il processo Pasteur sono botti dalla capacità di circa 125 • litri che si collocano in un locale avente la temperatura di 20 a 25° C. Queste botti « vengono riempite con una miscela di aceto e di vino; sulla superficie del liquido • si sparge il fermento suindicato avendo cura di agitare quindi la massa; dopo 9, 10 • e talvolta anche soli 8 giorni, tutto il liquido è trasformato in aceto: è da avvertirsi che durante la fermentazione la temperatura si innalza, e il processo di ossidazione · finito quando la massa si raffredda ed il fermento cola al fondo : 100 litri di vino · forniscono 95 litri di aceto. Dopo che si è levato l'aceto la botte deve essere ben • ben javata e fregata con spazzole onde togliere ognit traccia di fermento. •

Questo processo offre il vantaggio che gli apparati possono essere subito messi in attività: dopo 10 giorni si può avere il primo prodotto e dopo due settimane si può già metterlo in commercio; inoltre il nuovo processo permette di ottenere aceto di qualsiasi concentrazione senza danno dell'andamento della fabbricazione. Infine mentre col metodo finora usato si richiedeva una considerevole quantità di aceto per acidificare una piccola quantità di vino giacchè un tino di 100 lutri fornisce settimanalmente soli nove litri d'aceto; invece col nuovo metodo si ottengono giornalmente litri 9,5 cioè 66 litri per settimana o 7 volte tanto il prodotto realizzato col metodo antico, e per conseguenza la spesa finisce per essere minore. (D. Ind. Zeit, 1871, 234).

42. L'ultimo assedio di Parigi fornì agli scienziati e agli industriali di guella capitale numerose occasioni di mettere a cimento la loro dottrina e il loro genio inventivo onde rendere meno sensibili ai loro innumerevoli compagni di prigionia le noie e le privazioni dell'assedio. Fra le questioni più vitali e più urgenti quella dell'alimentazione era certamente da mettersi in prima linea e noi crediamo di far cosa utile ai nostri lettori introducendo in questa rivista alcune importanti comunicazioni intorno ai vari metodi di conservazione della carne tentati e praticati durante l'assedio di Parigi. Il processo Appert che tutti conoscono fu quello più estesamente usato. L'autorità parigina per altro, più che alla conservazione delle vivande già manipolate mirava alla conservazione della carne fresca, e gli scienziati a cui fu affidata la ricerca dei più convenienti processi, lavorarono tutti con quello scopo. Per conservare la carne fresca furono adottati tre metodi : il primo era quello ordinario della salmoja come è praticato nei porti di mari salve le modificazioni dettate dalla circostanza : si noti però che si mettevano in salmoja solamente le carni di bue e cavallo, ma la carne di montone non sopportando tale trattamento veniva manipolata diversamente: la carne di montone appena uscita dal macello era tagliata a pezzi e immersa in un bagno di acido clorico dopo del quale passava in un bagno di solfato di soda; uscita da questo secondo bagno era cosparsa di solfato di soda e chiusa in cassette che poi venivano saldate ; una tale carne però ha un odore disagradevole di acido clorico che non le si può togliere se non tenendola nell'acqua tiepida per una mezz'ora.

Digitized by Google

Le ossa degli animali macellati non furono meno l'oggetto di numerose sperienze onde cavarne qualche cosa di utile per saziare ia fame degli assediati. Qualunque siasi il valore nutritivo della gelatina d'ossa e quantunque le opinioni degli scienziati siano ancora discordanti a questo riguardo, nullameno le autorità parigine credettero prudente di non lasciarla andar perduta, e sotto gli auspicii del governo si implantarono quattro grandi fabbriche di gelatina che veniva immediatamente consumata nelle cantine municipali per fabbricare la zuppa dei poveri. Badois e Duchesne onde essere in grado di fornire periodicamente il voluto numero di razioni prescritto dal contratto adottarono il partito di concentrare la soluzione di gelatina trasformandola nel così detto brodo solido il quale non aveva bisogno d'altro che di essere sciolto nell' acqua calda prima di adoperarlo : 30 gr. di questo estratto di ossa disciolti in mezzo litro di acqua fornivano una zuppa che costava 30 centesimi.

Dopo di avere utilizzato la gelatina delle ossa rimaneva il grasso; il grasso di tutti gli animali veniva estratto ed utilizzato nel medesimo modo; il sapore ed odore disaggradevole del grasso di montone era tolto trattandolo con un alcali. Questa preparazione poco gradita si vendeva sotto il nome di burro di Parigi. Come succedaneo del burro fu pure venduto agli assediati un impasto di olio di ravizzone e di grasso che quantunque nauseabondo era ricercato con avidità.

Il sangue veniva coagulato e impastato con farina riso grasso e droghe e venduto come pudding.

Gli altri cascami degli animali macellati come zampe, teste, tendini, intestini erano, mangiati e non furono sottoposti a conservazione: ma siccome questa è piuttosto una questione di cucina che di officina così omettiamo di parlarne.

#### (Engineering 1871-460).

43. Una nuova macchina da fare il ghiaccio basata su un principio alguanto diverso da quello della ben nota macchina Carré è la macchina Windhausen. Questo nuovo apparato riposa sul fatto dell'abbassamento di temperatura che si produce per la rapida espansione dell'aria atmosferica compressa. L'aria atmosferica è introdotta in un cilindro robusto e quivi compressa fino a due atmosfere. L'aria così compressa si riscalda alquanto pel fatto stesso della compressione ed allo scopo di raffreddarla serve un particolare refrigerante che la porta a  $+10^{\circ}$  C; dopo di ciò l'aria compressa è introdotta in un secondo cilindro dove è libera di espandersi e in causa di questa espansione la temperatura si abbassa fino a 49-50° C: una corrente d'aria raffreddata fino a questo punto congela l'acqua subito che venga introdotta nello spazio a ciò destinato. La macchina Windhausen che lavora colla forza di 30 cavalli produce 450 quintali di ghiaccio al giorno. (D. Ind. Zeitung. 1871, 238).

14. La cottura dell'olio di lino per la preparazione delle vernici è praticata da C. W. Vincent di Londra già da una serie d'anni col sussidio del vapore. Secondo le comunicazioni da lui date in una memoria letta alla Society of Arts, il suo processo si raccomanda per molte ragioni. La caldaja che egli impiega è cilindrica e di rame; per una metà della sua altezza la caldaja è circondata da una camicia di ferro; nell'intervallo esistente fra questa e quella si introduce il vapore; tanto la caldaja che la camicia devono essere capaci di resistere ad una forte pressione; la caldaja è chiusa da un coperchio o cappello che è attraversato da due alberi portanti all'estremità nascosta nella caldaja multe pale concentriche; questi alberi possono essere posti in movimento celere e con essi si muovono per conseguenza le pale operando una continua agitazione nel liquido contenuto nella caldaja: dal cappello della caldaja sorge un tubo il quale mette capo coll'altra estremità sotto al fornello della caldaia. ll modo di adoperare quest'apparato è poi il seguente: i'olio che si deve cuocere è prima di tutto lasciato in riposo un certo tempo onde si depongano le impurità che contiene: questa deposizione è favorita dal riscaldamento ed a questo scopo Vincent impiega il vapore che fu glà impiegato per riscaldare la caldaja e che fa circolare in un serpentino esistente nel serbatojo dell'olio; questo previo riscaldamento oltre facilitare come dissi la deposizione delle impurità fa risparmiar tempo nella successiva cottura : l'olto tlepido è poi mandato con una pompa nella caldaja, dopo di che si introduce fra la camicia e la caldaja stessa un getto di vapore a tutta pressione e si pongono in moto gli agitatori.

L'olio spumeggia ben tosto e cambia di colore; a questo punto ci si introduce la materia scelta come essiccante; si impiega generalmente litargirio; la quantità di essiccante è circa di 170 gr. ogni 50 chilg. di olio. Dopo l'aggiunta dell'essiccante si ha cura che la pressione non abbia a diminuire e che la pompa che introduce l'aria nella caldaja come pure gli agitatori abbiano a conservarsi continuamente in moto. La quantità di aria necessaria per l'ossidazione di una determinata quantità di olio non fu constatata da Vincent; è certo che questa quantità varia colla qualità degli olii impiegati. Nello spazio di  $\frac{1}{4}$  d'ora l'operazione della cottura dell'olio è terminata, e lo si può colare nel serbatojo entro il quale si deve abbandonarlo finchè tutto l'essiccante impiegato si è raccolto sul fondo.

Vincent osserva che l'aria sola non basta per rendere un ofio essiccante. Un'altra osservazione che merita di essere considerata è che per l'olio cotto che deve essero esportato riesce molto conveniente l'aggiunta di alguanto olio greggio (nella proporzione di 4 p. olio cotto e 1 p. olio greggio), se si vogliono evitare sgradevoli modificazioni nel colore e nelle proprietà. (D. Ind. Zeit, 1871-235).

15. Una sostanza per lavare il bucato viene oggidi importata dall'Inghilterra e i tecnici ne parlano con un certo favore. Secondo il Dr. Jacobsen tale sostanza consta di soda in pezzi grossolani impastata con colla d'amido che la rende dura: tale impasto è colorato da alguanto oltremare. (Jacobsen Repert. 1871).

16. Un'importantissima novità per l'industria laniera è l'applicazione del vetro solubile neutro per la lavatura della lana. Il trattamento è così facile e così poco costoso che dopo aver fatto la prova si rimane convinti che il vetro solubile è il migliore e meno costoso mezzo per lavare la lana. Su 40 p. di acqua portata a 50°-55° C. si impiega una parte di vetro solubile neutro preparato a questo scopo, vi si immerge la lana per alcuni minuti e quindi si agita la massa colle mani : dopo averla levata dal bagno la si lava con acqua fredda o tiepida e si ottiene in tal modo una lana così candida e inodora che quasi si diffiderebbe del risultato della manipolazione se non la si avesse eseguita colle proprie mani. La lana conserva la sua elasticità dopo questa lavatura e in generale non perde nulla nelle sue qualità anche se la si abbandona per parecchi giorni nella soluzione di vetro solubile.

Nella filatura di lana pettinata la lana deve prima di tutto essere rammollita in un bagno a 50° C. contenente 4 p. di vetro solubile e 40 p. di acqua; in questo bagno deve rimanere 10 minuti per essere introdotta subito dopo in un secondo bagno di 80 p. di acqua a 35° C. ed 1 p. vetro solubile. In questo modo si ottiene una lana nettissima come quando si impiega sapone e soda.

Questo processo si può impiegare anche per lavare le biancherie. Il vetro solubile impiegato per tutte queste operazioni si trova in commercio al prezzo di 12 fr. 30 al quintale. (Gewerbe Blatt für das Grossherzogthum Hessen 1871-N. 45).

Chi amasse avere più lunghe informazioni potra trovarle nel Zeitschrift des Vereines der Deutschen Wollinteressenten 1871 p. 213.

P. S. Anche le pecore stesse possono essere lavate se si bendano loro gli occhi e si immergono per un minuto in una soluzione tiepida (50 a  $60^{\circ}$  C) di 40 p. d'acqua ed 1 p. di vetro solubile.

17. I lettori di questa Gazzetta si ricorderanno che fra le prime notizie di chimica tecnologica comunicate dall'egregio prof. Kopp si trovava (pag. 77) una breve indicazione intorno ad un nuovo processo di preparazione del cloro inventato da Deacon. Questo processo si basa sul fatto conosciuto che cioè se si fa passare una miscela di aria e di acido cloridrico attraverso un tubo scaldato al calor rosso, l'ossigeno dell'aria ossida in parte l'acido cloridrico e in ciò fare pone in liberta il cloro; ma questa

Digitized by Google.

reazione non àvviene in modo così perfetto da potersene servire per la preparazione industriale del cloro. Deacon aveva trovato inoltre che introducendo sopra dei pezzi di mattoni imbevuti di solfato di rame una miscela di aria ed acido cloridrico scaldata a 370° si giunge ad ottenere una completa decomposizione dell'acido cloridrico La natura dell'azione del solfato di rame non abbisogna quasi di schiarimento.

In conseguenza di due reazioni simultanee che hanno luogo senza interruzione durante il corso del processo, si forma e si decompone il clorito di rame; è notato che il clorito cuprico cede metà del suo cloro col solo riscaldamento. Il risultato finale è espresso da queste equazioni.

## $CuCl_{2}+O=CuO+2Cl$ $CuO+2HCl=CuCl_{2}+H_{2}O$

Nel cenno suindicato il prof. Kopp notava che il processo Deacon presentava però alcune difficoltà che lo stesso autore non seppe per anco superare completamente. Ora noi sull'autorità del prof. Odling (che tenne parola del nuovo processo in una memoria letta davanti alla Royal Institution e pubblicata nel giornale Chemical News maggio 1871) che quantunque l'invenzione Deacon non sia ancor applicata in grande, nullameno si è trovata in pratica che le difficoltà che essa sembrava presentare sul principio sono quasi superate. L'inconveniente del resto inevitabile. presentato dallo stato di allungamento del cloro prodotto, non è poi così grande e così serio come si credeva. Questo allungamento è certamente molto considerevole. poichè, siccome il cloro è ottenuto mediante l'azione dell'aria atmosferica sull'acido cloridrico, perciò ogni volume del medesimo deve necessariamente essere mescolato col suo doppio volume di azoto atmosferico. Per altro, secondo le osservazioni di Deacon questo stato di allungamento in cui il cloro si svolge non pregiudica menomamente il suo impiego per la preparazione del clorato di potassa e dell'ipoclorito di calce. (Chemical News, maggio 1871).

48. Per concentrare l'acido solforico evaporandolo ad una temperatura inferiore al suo punto di ebollizione I. Stoddard raccomanda di scaldare l'acido nel modo ordinario in una capsula di pionibo, e appena che esso ha raggiunto la temperatura di 149°-150° C. farvi goggogliar una corrente d'aria atmosferica, mentre si ha cura che la temperatura suindicata non abbia a cambiarsi. Mediante questo processo si può ottenere facilmente l'acido solforico del peso specifico 1,70 senza aver bisogno di scaldare al di sopra di 150°. (Chemical News 1874-167).

19. Di tutti gli espedienti suggeriti onde evitare la incrostazione delle caldaje il Dr. Kohlrausch esperimentò essere il carbonato di soda il più efficace. La così detta alogenina che si fabbrica a Berlino da Liermann e di cui si è molto parlato recentemente è secondo Kohlrausch inferiore alla fama: l'alogenina è composta di

> 20,897 per % di sostanze organiche (residui di melassa) 15,901 • di cloruro di bario 61,043 • di cloruro ammoniaco

ed inoltre 2 per % di impurità.

L'alogenina non impedisce punto l'incrostazione: di più l'acqua mista coll'alogenina si fa spumante e sporca, mentre la volatilizzazione del sale ammoniaco esige una ripetuta pulitura d'ogni parte della macchina sulla quale va a deporsi il sale suddetto raffreddandosi. (Ding. Polyt. Journal 1871-260).

20. Nei mesi scorsi si eseguirono presso il South Kensington Museum a Londra numerosi esperimenti allo scopo di determinare il valore di un nuovo cemento inventato dal colonellolo Scott e da lui chiamato col nome di *cemento selenitico*. Il modo di fabbricarlo consiste nel mescolare coll'acqua usata per la preparazione del cemento una piccola quantità di gesso. Effettuata la miscela intima di queste sostanze si aggiunge calce e si macina tutto insieme : dopo tre o quattro minuti la pasta liquida ettenuta viene addizionata con sabbia, argilla cotta e poi la si macina di bel nuovo durante otto o dieci minuti. Con questo processo la calce può essere in una sola volta convertita in una specie di cemento che fa presa rapidamente e bene e può essere impiegata per opera da muratore come anche per pavimenti economici.

L'invenzione di Scott non è applicabile solamente alla preparazione di cemento ma si estende anche alla fabbricazione dei mattoni. Dopo l'apertura dell' esposizione di Londra si fecero nel locale stesso dell'esposizione molti mattoni col processo di Scott: questi mattoni sono composti di 4 p. di calce e di 8 a 40 p. di sabbia o argilla cotta e possono essere impiegati 8 o 40 giorni dopo di essere stati fabbricati, senza che sia necessario di cuocerli. Sui differenti modi di modificare il processo Scott a seconda dello scopo speciale dell'applicazione, come pure sui risultati degli esperimenii eseguiti a Londra, i lettori che se ne interessano possono trovare molti materiali d'informazione nell'Engineering, 4871, p. 447.

**11.** Il tannino è come tutti sanno l'ingrandimento attivo della noce di galla e possiede tutte le proprietà del principio tannico del luppolo dal quale come è noto dipende essenzialmente il potere-chiarificante e conservatore del luppolo : 30 gr. di tannino agiscono sulla birra precisamente come 4 chilg. di luppolo della migliore qualità. In tutti quei casi in cui si tratta di ottenere una birra dolce e vinosa e si voglia trascurare il principio aromatico ed amaro del luppolo si può impiegare al posto di quest'ultimo (e con vantaggio) il tannino, e l'impiego di questo nuovo mezzo di clarificare il liquido fermentato apre la strada alla fabbricazione di nuove qualità di birra esenti da luppolo, e risparmia al birrajo la necessità di ricorrere ad altre sostanze che sono chiarificanti come il luppolo, ma hanno meno preggio, e sono meno gradevoli al gusto. (Der Bierbrauer 1871 N. 1).

22. Il pensiero di impiegare un combustibile allo stato di polvere non è nuovo poichè data già dal 1831 e d'allora in poi furono concesse non meno di 20 patenti per nuovi metodi di utilizzare un combustibile polveroso. Alcune di queste patenti si basano sulle diverse maniere di injettare nella forma mediante una corrente d'aria il combustibile polveroso cosicchè il nuovo trovato di T. Russeli Crampton non ha in sè nulla di nuovo, ma ciò non ne diminuisce il pregio giacchè Crampton è il primo che abbia costrutto una fornace a polvere di carbone che abbia avuto praticamente un vero successo.

All'impiego vantaggioso di combustibile polveroso si richiede essenzialmente 1. che l'injezione del combustibile nel forno sia costante e non richieda sorveglianza; 2. che il combustibile sia intimamente mescolato coll'aria che deve favorire la combustione; 3. che il dardo della fiamma abbia una direzione tale da permettere la completa combustione del combustibile prima che i gas escano dal forno; 4. che le camere di combustione come pure le parti del forno esposte al più forte calore siano costrutte in modo da potersi riparare facilmente. Crampton ha soddisfatto queste condizioni col forno di cui i lettori possono trovare il disegno ed i particolari nel Din. Polyt. Jour. 1871-358 e nell'Engineering 1871, 217.

Noi concludiamo dicendo che anche prescindendo dal pregevole sistema ideato da Crampton, la combustione del carbone polveroso è un oggetto di non piccola importanza in quanto che fornisce il mezzo di utilizzare praticamente una enorme quantità di una sostanza che fu finora quasi senza valore.

Biella-Souola professionale 17 luglio 1871.

LUIGI GABBA.

#### Notizie di Cristallografia

A. SCHRAUF - Mineralogische Beobachtungen II.

La seconda (1) serie delle • osservazioni mineralogiche • contiene articoli relativi al Gesso, alla Argentite, Descloizite, Dechenite, Vanadite, Wulfenite, Azorite, Pirrite, ed Eosite minerale nuovo dall'autore scoperto ed ora per la prima volta descritto.

11. Gemini di Gesso. Gruppi di Shotover Hill (Oxford, Inghilterra) della combinazione 110, 111, 010, sono composti di due individui penetrantisi e disposti in modo

che l'uno verrebbe nella posizione dell'altro girandolo per un angolo di  $60^{\circ} = \frac{2\pi}{3}$ 

attorno alla normale a 130. Tale legge di geminazione essenzialmente differisce da tutte le altre finora osservate a motivo dell'angolo di rotazione. Ond'è che l'autore propone di generalizzare la legge dei geminati enunciandola nei seguenti termini : gemini possono dirsi tutti quei gruppi di cristalli uniti tra di loro in modo che l'individuo II viene a trovarsi nella posizione dell'individue I girandolo attorno ad una linea cristallograficamente possibile (normale ad una faccia possibile o spigolo possi-

bile) e per un angolo di  $\frac{2}{4}\pi$ ,  $\frac{2}{2}\pi$ ,  $\frac{2}{3}\pi$ . Sinora tutti i casi di germinazione potevano

spiegarsi adottando per angolo di rotazione quella di 180°  $\left(\frac{2\pi}{4}\right)$ .

Sopra geminati di Andreasberg (Hartz) che ubbidiscono alla legge generalmente nota: asse di geminazione la normale 100, si osservarono tre forme nuove 103, 995 e 733, che portano il numero delle forme note nel minerale a 33 (100, 010, 011,  $\overline{101}$ , 101,  $\overline{103}$ , 110, 120, 130, 111, 131,  $\overline{111}$ ,  $\overline{121}$ ,  $\overline{131}$ ,  $\overline{133}$ ,  $\overline{113}$  [Muller 1852] 250, 140, 230, 470, 490 270, 293 [Naumann 1828] 001 [Questendt 1855] 509,  $\overline{5}$  10.12, 210 [Greg e Lettsom 1858])

12. Nuove forme della Argentite. Alle forme già note (100, 111, 110, 211, 221, 322) si aggiungono i due icositetraedri 311 e 533, deformati ed asimmetrici come generalmente si osserva nei cristalli di Argentite. Un gruppo di Freiberg (Sassonia) consiste di 2 individui uniti secondo la nota legge: asse di rivoluzione la normale a 111.

13. Della Descloizite, Vanadite e Dechenite. Già altra volta (2) l'autore ebbe occasione di pubblicare le sue osservazioni alla Descloizite e Vanadite.

I dubbi sollevati da *Czudnowitz* (3) sul suo modo di vedere l'indussero a riprendere le sue ricerche, ed ecco i risultati ottenuti:

1. La Descloizite è ison:orfa colla Anglesite, onde pare necessario cambiare la formola della prima specie.

2. La varietà più scura della Vanadite di Obir presso Kappel in Carinzia differisce dalla varietà più chiara solo per la minor quantità di zinco che contiene.

3. La varietà più scura della Vanadite è identica colla Descloizite del Perù.

4. La varietà più chiara della Vanadite rassomiglia la Descloizite rispetto alla sua forma, ma riguardo alle proprietà chimiche la Dechenite di Niederschlettenbach (Baviera renana).

5. La forma cristallina della Dechenite sembra analoga a quella della Vanadite. 44. Eosite nuovo minerale di Leadhills. Il minerale, probabilmecte molibdovanadato di piombo, presenta cristalli di mm0. 5 di diametro, color rosso aurora, una du-

(1) Vedi Gazz. Chim. Ital. 1871, fasc. 3°, p. 180.

- (2) A. Schrauf. Pogg: Ann. vol. 116.
- (3) Pogg. Ann. vol., 120, p. 38.

2





reza =3-4. L'autore lo riferisce al sistema dimetrico e deduce dalle sue misure gli elementi a:a:c::1:1:1.3758. Tutti i cristalli svelano la forma della piramide 111 con o senza base 001.

15. Wulfenite, rossa cromifera di Ruchsberg nel Banato e Phenixville A. S. Misure goniometriche dimostrano che la forma cristallina della Wulfenite cromifera va d'accordo con quella della Wulfenite comune, e non con quella della Eosite.

16. Azorite e Pirrite di S. Michele (Azzorre). L'azorite dimetrica presenta le forme 100, 101, 301 e le dimensioni a : a : c :: 1 : 1 : 0.9075, talchè sarebbe isomorfa collo Zircone da cui però differisce per la sua durezza =5-6.

La Pirrite, secondo l'autore, potrebbe essere identica col Pirocloro di Frederiksvärn in Norvegia.

(Sitzungsberichte der K. Akad. der Wissensch. in Wien. parte I, [asc. di febbraio 1871).

G. TSCHERMAK - Beitrag zur Kenntniss der Salzlager.

 Sul Silvino (KCI) di Kalusz in Galizia l'autore osservò oltre al cubo 100 e l'ottaedro 111,
 tetracisesaedri, 6 icositetraedri, 1 triacisottaedro, 5 esacisottaedri, delle quali forme però non si poterono con esattezza determinare che 140, 211, 322, 722, 711, 421, e 834.

2. La Kainite (MgSO<sub>4</sub>.KCl.6H<sub>2</sub>O) della stessa località presenta forme monocline identiche a quelle della Kainite di Stassfurt descritta dal Groth. (4) L'autore potè consta-001, 414, 444, 440, 400, 010, 201.

3. La Kieserite (MgSO4.H2O) di Hallstatt è monoclina cogli elementi

a : b : c :: 0. 91474 : 1 : 1. 7445, ac=88°53'.

Si osservarono le forme 111, 111, 113, 113, 012, 101 (piano di sfaldatura) 229. Oltre a 101 vi ha sfaldatura perfetta secondo 111 e 113, meno perfetta parallelamente ad 111. In generale la forma della Kieserite è analoga a quella della Lazulite

 $(Al_2P_2O_8+(Mg,Fe)H_2O_2)$ 

(Silzungsber. der K. Akad. der Wissensch. in Wien. Parte I, fasc. d'aprile 1871).

V. V. ZEPHAROVICH – Die Atakamitkrystalle aus Süd Australien,

Dopo le ricerche di Lévy sulla forma cristallina della Atacamite, dalle quali si deducono gli elementi

a:b:c::4,4919:1:4.1309,

il nostro minerale non fu più studiato dal lato cristallografico, solo nel **1865 il** *Tschermak* alle 8 forme date dal *Miller* (100, 010, 011, 101, 110, 210, 410, 111) ne aggiunse due nuove (001 e 211) trovate su cristalli provenienti dall'Australia.

Ora il Zepharovich scuopri sovra cristalli della stessà località (distretto di Burraburra al Nordest di Adelaide nell'Australia meridionale) 5 forme nuove

(650, 320, 10.0.9, 331, 231)

I cristalli esaminati permisero esatte misure in due zone da cui si poterono calcolare le costanti cristallografiche a : b : c :: 1.4963 : 1 : 1.71231.

(Sitzungsber. der k. Akad. in Wien. Parte I, fasc. di gennaio 1871).

V. v. ZEPHAROVICH - Ueber Diaphorit und Freieslebenit.

Ricerche istituite sui minerali finora classificati per Freihslebenite condussero l'autore al seguenti risultati.

4. La sostanza  $Ag_4Pb_3Sb_4S_{14}$ , se è lecito far astrazione da piccole differenze che svelano le analisi sinora eseguite, è dimorfa.

(1) Ann. del Pogg.

**1.** Allo stato di Freieslebenite presenta forme monocline già descritte come tali da Brooke e Miller. Dalle osservazioni del Miller si deducono per questa specie le costanti :

#### a : b : c :: 0. 5871 : 1 : 0.9277; ac=87° 46'

Sinora si conoscevano le 19 forme semplici : 100, 010, 001, 310, 430, 110, 560, 350, 120, 101, 012, 011, 032, 021, 111, 112, 212, 414, 312, cui l'autore aggiunge 5 nuove: 210, 250, 130 101, 112, osservate su esemplari provenienti da Freiberg in Sassonia.

La Freieslebenite di Hiendelaencina al N. E. di Madrid vicina a Quadalajara, presenta le forme 100, 310, 210, 430, 110, 560, 013, 011, 021, 112, e geminati secondo la legge: asse di rivoluzione la normale 100.

3. La Diaforite (Suapops) è trimetrica cogli elementi.

#### a : b : c :: 1 : 0.4919 ; 0.7344

Sui cristalli provenienti da Pribram in Boemia e Bräunsdorf presso Freiberg in Sassonia, si constatarono 23 forme semplici: 100, 010, 130, 110, 210, 12.5.0, 310, 510, 11.1.0, 012, 011, 102, 101, 302, 503, 201, 134, 354, 114, 112, 212, 314, 414. Frequentemente le combinazioni assumano carattere monoclino. Altrettanto frequenti sono geminati a giustapposizione ed a penetrazione, uniti tra di loro secondo le due leggi: asse di geminazione la normale a 210 o la normale a 212.

4. I due minerali differiscono anche per la loro densità relativa, essendo stato trovato il peso specifico della diaforite = 5.902(19°C.) e quello della Treleslebenite = 3.35.

4. V'ha grande analogia fra le forme trimetriche della Diaforite e quelle monocline della Freieslebenite, analogia resa vieppiù manifesta dall'aspetto monoclino che svelano sovente combinazioni della prima specie. V'ha altresi grande analogia nei valori degli angoli omologhi nelle tre specie trimetriche: Diaforite, Stefanite ed Antimonite. (Sitzungsber. der k. Akad. in Wien. Parte 1, fasc. di marzo 1871).

A. D'ACHIARDI — Su di alcuni minerali della Toscana. Fra le ricerche dull'autore istituite sovra parecchi minerali della Toscana c'interessano in questo luogo sovrattutto quelle che ebbero per iscopo lo studio cristallografico della Galena della miniera del Bottino presso Seravezza, e di un cristallo di Cinabro esistente nel Museo di Pisa e proveniente dalla abbandonata miniera di Ripa, nelle Alpi Apuane.

1. Sulla Galena del Bottino si osservarono le forme: 100, 111, 110, 211, 11.1.1,16.1.1, 221, 10.5.3, fra le quali l'icositetraedro 11.1.1 e l'esacisottaedro 10.5.3 sono nuovi; ll simbolo però di quest'ultima forma è alguanto incerto.

2. Sul cristallo di Cinabro dal Bombicci (corso di mineralogia) raffigurato e da altri menzionato, l'autore incontrò le forme  $211, \propto 101, 414, 311, 511, 410, 551, 331, 221,$ 25.25.232;  $\alpha$ mnp, hkl. L'emiprisma dissimetrico  $\alpha$  104 e l'emisosceloedro dissimmetrico  $\alpha$ mnp, di cui non si potè determinare il simbolo, dimostrano l'analogia fra le forme cristalline del Cinabro e quelle del Quarzo. Ambedue questi minerali svelano la tetartoedria trapezoedrica del Naumann ossia forme emiesagonali (romboedriche) emiedriche secondo Lang, ed ambedue presentano il fenomeno della polarizzazione circolare. (Bollettino del R. Comitato Geologico Italiano 1871.

G. STRÜVER.

### SOMMARIO DI GIORNALI

∋<ŵ>∕

#### Zeitschrift fuer Chemie

#### Anno XIV, fascicolo 8º e 9º

E. DIVERS – Sull'esistenza e la formazione dei sali dell'ossido di azoto. (V. Gazz. chim. ital. p. 460).

J. STENHOUSR - Contribuzioni alla storia dell'orcina. (V. Gazz, chim. 209).

C. TUCHSCHMID — Sull'influenza della temperatura nel potere rotatorio molecolare di alcune sostanze dotate di polarizzazione circolare.

L'autore ha sottoposto ad uno studio esatto l'influenza che esercita la temperatura sul potere rotatorio molecolare per le soluzioni zuccherine invertite.

(J. prak Chemie, N. F. 2,2 33).

H. HUBNER E C. MULLER — Trasformazione della dicloridrica del punto di ebollizione 174° in quella bollente a 182°. (V. in seguito).

H. HUBNER E N. M. TERRY — Sull' $\alpha$  bromosolfotoluene e sull' $\alpha$  solfotoluene. (V. in seguito).

H. ROSE — Cognizioni sui solfacidi della benzino.

L'autore ha sottoposto a nuovo esame l'acido nitrobenzinsolforico del quale Schmitt (Annalen Chem. Pharm. CXX. 163) aveva analizzato il sale barito. Preparato per l'azione dell'acido solforico fumante sulla nitrobenzina, proveniente da benzina depurata per ripetute cristallizazione, l'acido libero si presenta in cristalli igroscopici, fusibili fra 60 e 70°, solubili nell'alcool e quasi insolubili nell'etere. Furono esaminati i seguenti sali, tutti più o meno solubili nell'acqua

(C6H4NO2SO3)2Ba+H2Opiccoli cristalli duri giallastri(C6H4NO2SO3)2Pb+2H2Oin mammelloni blanchi come la neve(C6H4NO2SO3)2Ca+3H2O o 2H2Ofogliuzze splendenti o grossi prismi(C6H4NO2SO3)2Cu+4H2Ocristalli prismatici debolmente verdiC6H4NO2SO3Kfogliuzze splendenti o lunghi aghiC6H4NO2SO3Nafogliuzze splendenti o lunghi aghi

N. JAZUKOWITSCH — Sopra un prodotto di trasformazione degli acidi clorometilsolforosi.

Nella preparazione del triclorometilsolfito potassico pel trattamento del cloruro dell'acido con un eccesso di potassa, si ottiene un sale pochissimo solubile nell'aqua ed insolubile nell'alcool a 85°, dalla formula  $CH_2SO_2K_2O_2$ ; il quale si forma pure scaldando i sali potassici degli acidi tri, bi e monoclorometilsolforo in tubi chiusi con potassa ed acqua; questo sale può considerarsi come derivato dall'acido  $CH_2SO_2H_2O_2$ , che non può esistere allo stato libero, e la sua formazione dall'acido triclorometilsolforoso può esprimersi così:

#### 3CCl8H.SO8+3H2O-CH2SO2.H2O2+9HCl+2H2SO4+2CO2

A. GRUTHER — Sull'acido etildiacetico ed alcuni suoi derivati. (V. in seguito). TOLLENS, RINNE E MUNDER — Ricerche sul gruppo allilico. (V. in seguito).

B. TOLLENS – Sulla costituzione dei composti allilici e dell'acido crotonico. (V. in seguito).



L'antore attribuisce all'acido acrilico la formola  $CH_2=CH-COOH$ , al joduro di allile quella  $CH_2=CH-CH_2I$  e all'acido crotonico che ne deriva  $CH_2=CH-CH_2COOH$ .

H. STRUVE — Studj sull'ozono, il perossido d'idrogeno e il nitrito ammonico.

ED. DIVERS - Azione del colore sul nitrito di argento. (V. Gazz. chim. p. 207).

J. EMERSON REYNOLDS — Ricerche sopra un nuovo gruppo di sostanze colloidali contenenti mercurio e certi termini degli acetoni della serie grassa. (V. Gazz. chim. pagina 493).

E. BOHLIG — Sopra un metodo unico per la determinazione volumetrica dell'acido solforico, barite, cloro, bromo e jodio.

W. HEINTZ - Sulla reazione del vetro solubile di Flückiger.

Flückiger aveva detto da recente che i sali molto solubili di K, Na, Li, AzH<sub>4</sub> precipitavano la silice dalla soluzione concentrata di vetro solubile ; secondo l'autore il precipitato prodotto dall'ammoniaca concentrata e dal nitro è silicato sodico inalterato.

(Arch. Pharm. [2] 146, 1).

Dr. ULOTH — Metodo semplice per preparare il cloruro mercurioso.

Si riduce una soluzione di cloruro mercurico aggiungendovi acido ossalico ed esponendola ai raggi solari diretti. (N. Jahrb. f. Pharm. 35, 129).

M. Lwow - Studj sul quintane, (V. Gazz. chim. ital p. 373).

J. BLINDUCHO — Sulla preparazione del joduro di metilene.

Le proporzioni più convenienti sono CHCl<sub>3</sub> gr. 5, HI gr. 40, scaldando per 24 ore a 130° si ottengono gr. 9 di joduro di metilene.

A. ENGELHARDT E P. LATSCHNINOW - Osservazioni miste.

Oltre all'esame di alcuni derivati del difenile e del timol di cui fu già dato il sunto a p. 448 di questa Gazzetta, gli autori comunicano che trattando col bromo una soluzione acquosa del sale baritico dell'acido  $\beta$  cresolsolforico si ottiene il sale baritico di un acido che è forse il bromo-parafenolsolforico. Inoltre gli autori trattando l'acido nitroanisico con un miscuglio di acido nitrico e solforico hanno ottenuto insieme al dinitro e trinitroanisol quattro acidi, fra i quali il crisanisico, il dinitroftalico e il picrico.

DAL LABORATORIO CHIMICO DELL'UNIVERSITA' DI KASAN.

W. Sorokin; Sulla struttura del clorojoduro di propilene (V. p. 449).

W. Kriwaxin; Struttura dell'etilene. Ossidazione della cloridrina del glicole (V. pagina 449)

W. Kriwaxin; Sul cosi detto cloroacetone (V. p. 449).

W. Kriwaxin; Sulla scomposizione del bromuro di etilene con l'acqua (Vedi pagina 449).

W. Markownikow; Sull'idrocarburo C7H14 e i suoi derivati (V. p. 449).

W. Markownikow; Comunicazione preliminare sui prodotti di ossidazione della dicloridrina (V. p. 449).

E. WROBLEVSKY — Sopra alcuni derivati dell'ortotoluidina.

I vapori di bromo trasportati da una corrente di aria agendo sopra una soluzione di cloridrato di orto-bromo-toluidina ne precipitano dei flocchi di tribromo-orto-foluidina che cristallizza dall'alcool in aghi lunghi gialli fusibili a 97°; trattata con acido nitroso in soluzione alcoolica fornisce tribromo-toluene, che si fonde a 70° e bolle a 290°, e dà un prodotto nitrato  $C_7H_4NO_2Br_3$  fusibile a 215°.

L'aceto-orto-toluide trattato col bromo in presenza dell'acqua fornisce un prodotto bibromurato cristallizzato e fusibile a  $154^{\circ}$  il quale con la potassa fornisce la *dibro*orto-toluidina fusibile a  $92^{\circ}$ ,5; quest'ultima può trasformarsi in un bibromotoluene nuovo diverso dai 5 sin ora conosciuti; esso è liquido, bolle a  $246^{\circ}$  ed ha a  $22^{\circ}$  una densità=1,812; questo bibromotoluene dà un prodotto mononitrico fusibile a  $79^{\circ}$ . Così sono ora conosciute tutte e sei le bibromo-toluidine prevedute dalla teoria (V. p. 448).

COMUNICAZIONI DEL LABORATORIO DEL PROF. BUTLEROW.

A. Butlerow; Sulle proprietà del trimetilcarbinol (V. Gazz. chim. p. 375).

67

A. Nahapetian; Trietilcarbinol (V. p. 375).

J. Prianichnikow; Dimetilpseudopropilcarbinol (V. p. 373 e p. 448).

M. Ermolaien; Sopra un nuovo amilene (V. p. 448).

F. TOCZYNSKY — Sopra i platinocianuri e i tartrati del berillio.

La glucina è insolubile nell'acido cianidrico, e il cianuro di bario scomposto col solfato di glucina da solo tracce di cianuro di glucinio in soluzione. Il ferrocianuro di glucinio si ottiene come una massa verde chiara scomponendo il ferrocianuro baritico con solfato di glucina; il ferricianuro si ottiene come una massa cristallina verde oliva trattando col cloro la soluzione del sale precedente; il solfocianuro prodotto in modo simile sembra di essere cristallizzato; il nitroprussiato non può ottenersi puro. Si ottiene un platinocianuro di glucina BePtCy4 scomponendo il platinocianuro baritico con solfato glucinico; esso, combinandosi col platinocianuro magnesico, forma cristalli scoloriti Pt3Mg2BeCy12+16H20 ed inoltre cristalli dicroici rossoverdi contenenti pure magnesio e glucinio.

Svaporando una soluzione di tartrato potassico e idrato di glucinio si ottengono cristalli di uu doppio tartrato basico  $C_8.H_4.H_2.K_2.Be_2O_{12}$ . Si ottiene un tartrato potassico di glucinio  $C_8H_2Be_4K_2O_{12}+3H_2O$  in prismi emimorfi facendo bollire una soluzione di tartrato potassio con un eccesso di glucina. L'autore ha pure ottenuto tartrati antimonico glucinici.

E. ERLENMEYER — Acido lattico dalla carne (V. Gazz. chim. ital. p. 453).

E. ERLENMEYER — Sulla formazione dell'acido isetionico metilato (V. Gazz. chim. pagina 453).

F. C. G. Müller - Esperienze di corso (V Gazz. chim. p. 282).

T. E. THORPE E E. H. MORTON - Sull'acqua del mare irlandese (V. Gazz. chim. pagina 385). (Ann. Ch. Pharm. 158, 123).

J. VOLHARD — Sulla scomposizione del cianogeno in soluzione alcoolica con l'acido cloridrico (V. Gazz. ital. p. 385). (Ann. Ch. Pharm. 158, 118).

TH. E. THORPE B JOHN YOUNG — Notizia preliminare sui prodotti di distillazione della paraffina sotto pressione (V. Gazz. chim. ital. p. 209).

La paraffina (p. di fus. 44°,5) scaldata ad alta temperatura in vasi chiusi si trasforma in un miscuglio d' idrocarburi liquidi che comincia a bollire a 18° e passa per la più gran parte fra 200 e 300°. L'autore dalla parte volatile sotto 100° ha isolato amilene bollente a 36° e exilene bollente a 65-70°. (Chem. News 23, 124).

L. R. v. FELLENBERG-RIVIER — Scomposizione dei silicati contenenti alcali non scomponibili dagli acidi.

L'autore per la determinazione degli alcali in questi silicati li attacca con un miscuglio di 4 p. d'idrato baritico e 4-5 di cloruro calcico.

(Z. Analyt. Chem. 1870, 459).

P. WAGNER – Apparecchio per la determinazione quantitativa dell'acido carbonico. G. E. MOORE – Sull'esistenza del solfuro mercurico amorfo in natura.

Trovato da Whitney in California; completamente amorfo, fragilissimo, verde scuro; densità da 7,701 a 7,748. (J. pr. Chemic. N. F. 2, 319).

E. FLEISCHER — Determinazione della potassa sotto forma di tartrato e separazione della potassa dalla soda.

L'autore si fonda per determinare la potassa sulla insolubilità del bitartrato potassio, in presenza dell'acido tartrico libero o del tartrato acido di ammonio, nell'alcool a 50 per 0/6.

A. CAHOURS B H. GAL — Notizia sopra nuovi composti che si formano per la combinazione degli eteri cianurici con gli eteri degli acidi ammici aromatici.

(Compt. rend. 71, 462).

RITTHAUSEN E KREUSLER — Sull'esistenza dell'amigdalina e di una nuova sostanza si mile all'asparagina nella Vilia sativa.

L'autore ha dedotto l'esistenza delle amigdalina dall'odore di acido prussico [che

si sviluppa per l'azione dell'acqua sul seme della pianta. Lo stesso seme pel trattamento coll'etere fornisce una sostanza, la quale purificata corrisponde alla formola  $C_8H_{16}N_4O_6.$  (J. pr. Chemie, N. F. 2, 333).

C. HAUGHTON GILL — Saggio del glucoso contenente zucchero. (V. Gazz. chim. italiana p.

N. ZININ — Azione dello zinco sul tetracloruro di benzile e altri derivati clorurati e bromurati. (V. Gazz. chim. p. 201). (Bull. Acad. St. Petersb. (1871) 16, 173).

E. LIPPMANN — Ricerche sugli eteri del fenol.

Scaldando fenato potassico con epioloridrina si ottiene un olio che si rapprende in una sostanza solida che cristallizza dall'alcool in cristalli prismatici della composizione  $CH_2(C_6H_5O)(CH.O.CH_2)$  e che l'autore chiama *epiossifenilidrina*.

L'autore ha ottenuto un acido monobromo-fenetolsolforico  $C_6H_5Br(O.C_2H_5)SO_3H+4H_2O$ che si presenta in cristalli deliquescenti, insolubili nell'alcool e l'etere; ne ha esaminato diversi sali cristallizzati. Insieme a quest'acido, per l'azione del bromo sul fenetolsolfato potassico, si forma pure dibromofenetol  $C_6H_3Br_2(OC_2H_5)$ .

L'autore ha inoltre preparato il fenetolmonobromurato scaldando monobromofenato potassico con joduro di etile a 170°: è un liquido che bolle a 233°.

A. SPERLICH E E. LIPPMANN — Ricerche sul perossido di benzoile e il suo comportamento coll'amilene.

Il perossido di benzolle ha le proprietà assegnatole da Brodie (Pogg. Ann. 1864, 372); scaldato con etere ed amilene a 100° fornisce acido benzoico ed un olio che alla distillazione si scompone anche nel vuoto. (Akad. z. Wien. (1871) 62, 613).

C. BECHERHINN — Monoaceto-rosanilina.

Si ottiene scaldando cloridrato di rosanilina e acetamide a 180-185°; si elimina AzH3; la sua formola è  $C_{20}OH_{13}(C_2H_3O)N_3$ . (Akad. z. Wien (1871) 62, 412).

K. KNAPP — Determinazione dell'acido carbonico nell'acqua dei pozzi (V. Gazz. chim. pagina 384).

A. LIEBEN & A. Rossi — Trasformazione dell'acido formico in alcool metilico. (V. Gazz. chim. p. 164).

G. WUNDER — Sull'isotrimorfismo dell'ossido di stagno e dell'acido litanico e sulla forma cristallina della zircona.

Da una perla di borace satura di ossido di stagno, quest'ultimo cristallizza nella forma del rutilo; da una perla di sale di fosforo in quello dell'anatase, mentre il cloruro di stagno e l'acqua passando per un tubo di porcellana rovente danno ossido di stagno cristallizzato nella forma della boraxite: quindi l'isotrimorfismo dell'ossido di stagno e dell'acido titanico e manifesto. (J. pr. Chem. N. F. 2, 206).

M. LAZORENKO. L'autore in continuazione alla precedente memoria (V. p. 272) comunica alcune proprietà del nitrobenzoil-anilide  $C_6H_5NH[C_7H_4(NO_2)O]$ ; e inoltre che trattando la nitroanilina con l'aldeide benzoica o con l'aldeide benzoica nitrata si ottiene nel primo caso benzoilnitroanilide  $C_6H_4(NO_2)NH(C_7H_5O)$ , e nel secondo nitrobenzoilnitroanilide  $C_6H_4(NO_2)NH[C_7H_4(NO_2)O]$ . (Giornale della Soc. chim. russa, 3, p. 213).

ERNST BILZ — Sulla inutilità del solfato ammonico ferroso per la clorometria. Il solfato ammonico ferroso non può impiegarsi invece del solfato ferroso, perchè

una parte del cloro è consumata per la scomposizione dell'ammoniaca.

(Arch. Pharm. [2] 146, 97).

L. CARIUS — Peso specifico e dilatazione del solfito etilico e dall'etilsolfonato etilico.

Questi due composti isomeri  $SC_4H_{10}O_3$  hanno volume specifico diverso, cioè 149,87 (a 161°,3) il primo, e 146,15 (a 213°,4) il secondo dietro le determinazioni di Carius; ciò significa che nel secondo il volume specifico del solfo é minore che nel primo. (J. pr. Chemis, N. F. 2, 284).

D. AMATO



#### Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin-

#### Anno IV, 1871, fasc. 11° 12° e 13°

168. C. RAMMELSBERG — Sopra i carbonati di calce contenenti acqua, p. 569.

L'autore esaminò cristalli di carbonato di calce provenienti da uno stagno e contenenti 5 mol di acqua, come quelli ottenuti da Pelouze sciogliendo la calce nello zucchero, ed esservati dal principe Salm-Horstmar in un condotto di acqua.

169. F. WREDEN - Sull'acido canforico, p. 570.

È una nota preliminare nella quale l'autore accenna di avere preparato l'anidride canforica amidata  $C_{10}H_{13}(NH_2)O_3$ ; di avere studiato l'azione dell'acido jodidrico e del cloridrico sull'acido canforico, e di avere ottenuto per l'ossidazione dell'idrocarburo  $C_8H_{14}$ , precedentemente da lui descritto (Zeitschrift VII, 97), tre acidi : due volatili, di cui uno solido e l'altro liquido, ed uno non volatile.

Descrive infine un metodo per preparare l'acido canforico con la canfora e l'acido nitrico che dà in acido canforico il 50 per 0/0 della canfora impiegata.

Osserva pure che il composto della canfora con l'acido nitrico descritto da Kackier (V. Gazzeta chim. p. 357) era già stato analizzato da Brandes, e che Liebig ne aveva ottenuto un simile con l'acido canforico.

170. MAX ZAENGERLE - Sulle regolarità nei pesi atomici, p. 571.

171. R. S. DALE E C. SCORLEMMER - Sopra l'aurina, p. 574.

Kolbe e Schmitt nel 1861 scaldando fenol con acido ossalico ed acido solforico concentrato ottennero una sostanza colorante rossa, che d'allora in poi è stata posta in commercio col nome di *aurina o corallina gialla*.

Gli autori hanno trovato che questo prodotto commerciale è un miscuglio; però sono riusciti ad ottenerne la sostanza colorante pura la quale cristallizza dall'acido acetico concentrato o in magnifici aghi dello spiendore del diamante e di color rosso di cromo o pure in piccoli aghi rosso bruni. Questi prodotti contengono acqua che perdono a 160°, la formola della sostanza secca sembra  $C_{24}H_{18}O_8$ .

La sostanza scolorita che si ottiene dall'aurina per l'azione dei mezzi riduttori, cristallizza senza acqua, ed'ha la composizione  $C_{24}H_{20}O_4$ .

172. TH. ZINCKE - Due modificazioni del benzofenone, p. 576.

Ossidando il dimetilmetane (V. p. 283 e p. 443) si forma un olio della formola  $G_{13}H_{10}O$  che pel raffreddamento si rapprende in cristalli fusibili a 26 26°, 5 e bollenti a 300°. L'autore ha comparato questo prodotto col benzofenone ed ha trovato che il benzofenone ricavato dalle porzioni meno volatili della preparazione del metilfenilacetone è identico con esso. Però avendo preparato benzofenone col benzoato calcico ne ha trovato il punto di ebollizione pure a 300°, ma la forma dei cristalli differente, e il punto di fusion a 48-49°. Queste differenze però non sono dovute a diversità nella chimica costituzione, giacchè il benzofenone fusibile a 26 26°,5 sia col tempo sia per il contatto con un cristallo di quello fusibile a 48-49° si trasforma con elevazione di temperatura in gnest'ultimo.

173. R. CLAUSIUS - Osservazioni relative ad un articolo del signor Mohr, p. 579.

È una risposta alla reclamazione di priorità del sig. Mohr, di cui si trova fatto cenno a p. 441 di questa Gazzetta Chimica.

174. A. EGHIS - Sull'azione dell'amalgama di sodio sull'etere ossalico, p. 580.

Per l'azione dell'amalgama di sodio sull'etere ossalico puro mischiato con 3 vol. di alcool assoluto si ottiene acido glicolico, come era già stato trovato da Schultze e Church, ma punto l'acido glicolinico C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> di S. Friedländer.

175. C. TUCHSCHMIDT E O. FOLLENIUS — Sulla solubilità del solfuro di carbonio nell'alcool, p. 583.

Gli autori hanno cercato di applicare il fatto che, l'alcool solamente quando è as-

soluto è miscibile in ogni proporzione col solfuro di carbonio, mentre che per l'alcool contenente acqua si ha un limite di saturazione, tanto più prossimo quanto maggiore è la quantità di acqua, per stabilire un metodo pratico a determinare la quantità di questo liquido contenuta nell'alcool.

I risultati ottenuti portati sopra un sistema di coordinata hanno loro dato una curva della formola:

$$y = \frac{1}{x} \left( s - \frac{c}{x+b} \right)$$
$$x = \frac{(s-yb) + \sqrt{s+yb^2 - 4yc}}{2y}$$

nella quale s=4.065; b=0.58 e c=0.592, e dove y rappresenta il numero di centimetri cubi di CS<sub>2</sub> che sono sciolti da 10 c.c. di alcool a x per cento; conoscendo y, e i valori delle costanti s,b,c è facile calcolare la forza dell'alcool.

176. J. THOMSEN — Lo sviluppo di colore nella neutralizzazione, p. 586.

Questo lavoro, continuazione di quelli precedentemente pubblicati dell'autore sullo stesso argomento, comprende una serie di dati numerici relativi alla quantità di calore che si rende libera per la neutralizzazione di molte basi con gli acidi solforico, cloridrico, nitrico, acetico, iposolforico, etilsolforico, clorico, iposoforoso e solfidrico e per quella della soda con un considerevole numero di acidi minerali ed organici, sempre pel caso della formazione di sali normali.

177. J. THOMSEN — Sulla inesattezza delle determinazioni termochimiche fatte da Favre e Silbermann per mezzo del calorimento a mercurio, p. 591.

L'autore avendo ripetuto col suo calorimento, descritto negli annali del Poggendorff, molte delle determinazioni di Favre e Silbermann ha trovato delle differenze piuttosto grandi, che attribuisce all'apparecchio ed ai metodi usati da questi scienziati.

178. J. THOMSEN - Alcune risposte, p. 595.

Questo scritto comprende alcune osservazioni sulla memoria di Mees relativa alla legge di Avogadro, della quale si trova fatto cenno a p. 188 di questa Gazzetta; una risposta alla nota di F. Hurter sulla critica fatta da Thomsen al metodo di Deacon per la prepazazione del cloro, ed un'altra a Deville il quale, nell'occasione della prima critica fatta dall'autore due anni addietro al colorimento di Favre e Silberman, aveva pubblicato nel Bullettino della Società chimica di Parigi che il calorimento a mercurio era un eccellente strumento.

179. L. HENRY — Ricerche sui derivati eterei degli alcooli e degli acidi poliatomici (parte settima), p. 598.

Facendo agire l'ossicloruro di fosforo sull'etilossalato potassico l'autore ha ottenuto il composto

$$C_2O_2 \begin{pmatrix} C_1 & COCl \\ C_2H_{50} & I \\ COC_2H_{50} \end{pmatrix}$$

E un liquido mobile; scolorito, della densità di 4,216 a 0°, e che holle senza scomposizizione a 140°. La sua densità di vapor col metodo di Hofmann fu trovato nel vapore di anilina (185°) = '4,68, mentre si calcola 4,71.

Con l'ammoniaca in soluzione alcolica dà ossamidato etilico  $C_{2}O_{2} < C_{2}H_{5}O$ , e con

l'anilina fenilossamidato etilico  $C_2O_2 \sim \begin{array}{c} C_6H_5.HN \\ C_9H_5O \end{array}$  sostanza cristaHina.

180. L. HENRY - Sopra composti propilenici, p. 602.

L'autore aveva mostrato (Berichte ecc. III, 529) che per l'azione dell'acido nitrico sul

530

glicol si formava il glicol binitrato C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Questi composti nitrati si formano impiegando invece dei glicoli gli ossidi dei radicali corrispondenti, e l'autore ha in tal modo ottenuto ora la propilendinitrina C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e l'amilendinitrina C<sub>5</sub>H<sub>40</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> per l'azione dell'acido nitrico sull'ossido di propilene e sull'ossido di amilene.

L'autore ha pure osservato i seguenti fatti:

L'anidride fosforica trasforma la monocloridrina propilenica in un miscuglio di cloruro di allile e di propilene clorurato;

Le proprietà fisiche del due clorobromuri di propilene

#### CH<sub>3</sub>. CHCl. CH<sub>2</sub>Br e CH<sub>3</sub>. CHBr. CH<sub>2</sub>Cl

sono identiche;

 Si ottengono diversi sali dell'acido propilensolforico sia per l'azione del solfito potassico neutro sulla monocloridrina propilenica, sia per quella dell'alcool allilico coi bisolfito potassico;

L'ammoniaca alcoolica colla monocloridrina propilenica fornisce prodotti analoghi a quelli che si ottengono colla cloridrina etilenica;

ll bromo si combina con l'ossido di propilene e colla monocloridrica propilenica senza sviluppare HBr.

181. A. W. HOFMANN - Sulle fosfine primaria e secondaria della serie metilica, p. 605.

L'autore scaldando joduro di fosfonio, con joduro di metile e ossido di zinco, ed operando in modo simile a quello descritto a p. di questa Gazzetta per le corrispondenti basi etiliche, ha preparato la mono e la dimetilfosfina.

La monometilfosfina è un gas scolorito, di un odore terribile, che può condensarsi in un miscuglio frigorifico, ed altora holle a  $-44^{\circ}$  sotto la pressione di m0,7585. È quasi insolubile nell'acqua; l'alcool a 93 ne scioglie a 0° 20 volumi, l'etere 70 vol: è avida di ossigeno. I suoi sali si scompongono coll'acqua. Il cloridrato, ottenuto mischiando la metilfosfina gassosa con gas acido cloridrico secco si presenta in lamine quadrate, ed è volatile anche coi vapori d'etere: la sua soluzione in HCl concentrato dà col cloruro platinico un precipitato arancio cristallino. L'autore ha anche esaminato il jodidrato, il solfato ed il solfito.

La dimetilfosfina é un liquido insolubile nell'acqua e più leggiero di questa; bolle a 25°, cioè precisamente alla stessa temperatura del suo isomero l'etilfosfina. I suoi sali sono tutti solubilissimi nell'acqua.

' 182. H. HUBNER — Osservazioni alla memoria « Sulla determinazione del luogo nelle sostanze aromatiche » (1).

183. P. WESELSKY - Sopra gli azocomposti della resorcina, p 613.

I derivati della resorcina ottenuti dall'autore e di cui fu fatto cenno a p. 98 sono degli azocomposti, dotati di proprieta coloranti energiche.

La diazo-resorcina si ottiene per la seguente equazione, facendo agire l'acido nitroso sopra una soluzione eterea di resorcina:

#### $3C_6H_6O_2 + N_2O_3 = C_{18}H_{12}N_2O_6 + 3H_2O_6$

ed è una sostanza bruna con lucentezza metallica verde, poco solubile nell'acqua, e più facilmente nell'alcool e l'acido acetico: le soluzioni sono rosso ciliegia; gli alcali la sciolgono con un magnifico colore azzuro-violetto. La diazo-resorcina per l'a-

(1) Non diamo qui il sunto di questa memoria, che è una risposta alla critica fatta da Gräbe (v. p. 442) ad alcune precedenti considerazioni di Hübner sul medesimo argomento (v. p. 382), perchè ci proponiamo nel numero successivo di fare un esame critico di tutto ciò che in questi ultimi tempi si è pubblicato sulla quistione dei luoghi chimici nelle sostanze aromatiche. zione di HCl o  $H_2SO_4$  concentrati dà la *diazo-resorufina*, polvere rosso-bruna che cristallizza dalla soluzione cloridrica in granelli oscuri; è solubile nell'acido solforico e nelle soluzioni alcaline. Si forma per l'equazione

#### 2C18H12N2O6-3H2O=C36H18N4O9

La diazo-resorcina con Zn e HCl dà una sostanza cristallizzata in fogliuzze verdemare, *idro-diazo-resoruțina*, che è un corpo basico il cui cloridrato ha la formola  $C_{36}H_{18}N_4O_9$ .  $H_{12}+3HCl$ , ed ha proprietà di formare colla diazo-resoruțina un composto doppio che cristallizza in aghi splendenti di color verde bottiglia oscuro.

Un composto  $C_{18}H_{13}N_2Cl_3O_5 = C_{18}H_{12}N_2O_6 - H_2O_+ 3HCl$ , si forma insieme ad un derivato acetilico della diazo-resorcina, quando questa sostanza è scaldata con HCl sopra 100°.

La diazoresorcina sottoposta all'azione dell'acido nitroso si trasformain una nuova sostanza in aghi rosso-granato solubile nell'alcool, l'etere e l'acqua, a cui l'autore dà il nome di nitrato di tetrazo-resorcina e la formola ( $C_{48}H_6N_4O_6+3NO_3$ .

La diazo-resorufina con l'acido nitroso fornisce il nitrato di tetra-azo-resorufina  $C_{36}H_{6}O_{8}H_{9}+3NO_{3}$ ; le soluzioni di questo composto sono intensamente colorate; esso per l'azione dell'idrogeno nascente si trasforma prima un nitrato di diidro-tetra-azo-resorufina  $C_{18}H_{8}N_{7}O_{15}$  polvere rosso bruna, che cristallizza in piccoli aghi dalla soluzione alcoolica; e successivamente in un composto più complicato  $C_{36}H_{43}N_{14}Cl_{9}O_{9}$  che l'autore chiato cloridrato di idroamido-tetroazo-resorufina, il quale cristallizza in lunghi aghi scoloriti. Quest'ultimo composto per l'azione dell'ammontaca e dell'a-ria dà un corpo in aghi color di cantaride che è l'idroimido-tetrazo-resorufina  $C_{36}H_{28}N_{14}O_{9}$ .

L'autore infine ha ottenuto la mononifroresorcina come prodotto secondario dell'azione dell'acido nitroso sulla soluzione eterea di resorcina.

184. Brevetti per la Gran Brettagna e l'Irlanda, p. 619.

185. O. MEISTER - Corrispondenza di Zurigo del 25 giugno, p. 622.

Seduta della Società chimica del 22 maggio — E. A dor nella preparazione dell'a-, cido isoftalico col metodo di Meyer, fondendo solfobenzoato potassico con formiato sodico, ha osservato la formazjone dell'acido *tio-idrobenzoico*, forse dovuta all'azione dell'idrogeno sviluppato dal formiato

 $C_6H_4 < \begin{array}{c} SO_3H \\ COOH \end{array} + 6II = 3H_2O + C_6H_4 < \begin{array}{c} SH \\ COOH \end{array}$ 

È identico all'acido tio idrobenzoico preparato da Hubner per l'azione dell'idrogeno

nascente sul cloruro dell'acido solfobenzoico  $C_6H_4 \ll COCI$ .

A b e l i a n z ha continuato le sue ricerche sull'etere biclorurato (V. questa Gazz. p. ) ed ha trovato che per l'azione della potassa in soluzione concentrata si formano principalmente un composto  $C_4H_9ClO_2$  bollente a 151-155° ed un'altro  $C_8H_{16}Cl_2O_3$  bollente a 163-165° e forse identico ad un prodotto di condesazione di due molecole di etere ossiclorico descritto da O. Jacobsen (V. p. 190); si ottengono inoltre dei prodotti volatili sotto 100 contenenti alcool, ma non alcoolato di monocloraldeide di Jacobsen volatile a 95-96°; quest'ultimo si forma, ma in picola quantità scaldando l'etere biclorurato con acqua a 115-120°. L'autore rappresenta il composto  $C_4H_9ClO_2$  volatile a circa 153° (etere  $\beta$  ossiclorurato) colla formola  $CH_2(OH).CHCl-O.C_2H_5$ , e l'altro isomero ottenuto da Jacobesn, volatile a 95-96° (etere  $\alpha$  ossiclorurato) con quella  $CH_2Cl.CH(OH).O.C_2H_5$ .

Tuchschmid per determinare l'idrato sodico insieme al carbonato, si fondar

sul carattere di una soluzione contenente queste due sostanze di colorare in giallo rosso la carta di curcuma; però aggiungendo alla soluzione un acido questo colore passa al rosso cremisi appena è tolta l'ultima goccia d'idrato sodiro; il carbonato sodico si determina poi col metodo ordinario dei liquidi titolati.

Seduta del 19 giugno — J. de Mollins ha fatto delle esperienze dirette a stabilire la formola dell'acido ferrico. Le analisi del ferrato baritico che si ottiene precipitando il ferrato potassico con BaCl<sub>2</sub> si accordano con la formola BaFeO<sub>4</sub>.

A d o r agitando l'acido muconico con bromo ed acqua ha ottenuto per addizione di Br<sub>2</sub> un acido  $C_6H_8Br_2O_4$ , isomero col dibromadipico di Gal e Gay-Lussac e fusibile a **205**°; scaldato con acqua a 150° perde HBr e dà un altro acido bromurato che cristallizza in lunghi aghi sottili che non si fondono a 280°.

186. R. GERSTL - Corrispondenza di Londra del 1 luglio 1871, p. 627.

Questa corrispondenza contiene la continuazione delle ricerche di W r i g h t sopral'azione dell'acido bromidrico sugli alcaloidi dell'oppio, ed il sunto di una memoria di Stenhouse sopra alcuni derivati, principalmente amilici, dell'orcina. Di queste memorie si troverà il sunto nel sommario dei giornali inglesi.

187. L. BARTH E C. SENHOFER — Sopra l'acido disolfobenzoico ed un nuovo acido diossibenzoico, p. 631.

Si ottiene un acido disolfobenzoico scaldando acido benzoico con acido solforico, ed anidride fosforica a 230° in tubi chiusi; forma una massa igroscopica che seccata a 130° conserva ancora una molecola di acqua; i suoi sali sono per lo più ben cristallizzati. Fondendo il sale potassico di quest'acido con potassa si otttehe un acido diossibenzoico isomero del protocatetico che cristallizza in prismi lunghi, fusibili sopra 220°, e contenenti  $1 \frac{1}{2} H_2O$ , che perdono a 103°.

Questo nuovo acido diossidobenzoico per la distillazione secca non fornisce un fenol biatomico, ma una sostanza gialla non studiata, che sembra formarsi pure quando si tratta l'acido con  $H_2SO_4$  concentrato.

188. L. BARTH — Sulla formazione dell'acido protocatetico dall' ossibenzoico e sulla costituzione del primo, p. 633.

L'autore aveva precedentemente pubblicato che può prodursi l'acido protocatetico tanto dal paraossibenzoico quanto dall'ossibenzoico. Remsen mostrò che l'acido ossibenzoico preparato da Barth conteneva acido paraossibenzoico per lo che Fittig sollevò dei dubbj sulla produzione dell'acido protocatetico dall'ossibenzoico. L'antore ha preparato perciò acido ossibenzoico puro, lo ha trasformato in solfo-acido, e fondendolo con la potassa ha ottenuto infatti acido protocatetico; a quest'acido bisogna quindi assegnare i posti 4, 3, 4 se si ammettono quelli 4,4 per l'ac. paraossibenzoico e guelli 4,3 per l'ossibenzoico.

Da ciò l'autore deduce che poichè l'acido protocatetico dà per la distillazione, come egli si è pure accertato, della pirocatechina, bisogna ammettere, non volendo supporre una trasposizione molecolare, o che l'acido ossibenzoico abbia i posti 1, 2 o invermente che nella pirocatechina gl'idrossili occupino posti vicini, e quindi nell'idrochinone quelli 1, 3.

189. R. KOBLLE - Sugli acidi bimetil e bietilprotocatetico, p. 634.

Questi acidi si preparano scaldando in tubi chiusi a 140°, acido protocatetico, potassa, joduro alcoolico ed alcool corrispondente.

L'acido bimetilprotocatetico cristallizza dall'etere in aghi spendenti; si fondea 170-171°; i suoi sali sono cristallizzati; distillati con la calce dà un olio di odore di vaniglia, che

bolle a 210-220° ed ha la formola  $C_6H_{4OCH_3}^{OCH_3}$ ; dà una bella reazione verde coi sali di ferro.

L'acido bietilprotocatetico cristallizza pure in aghi; si fonde a 149°; i sufoi sali cristallizzano bene; con la calce si comporta come il precedente, però il composto che se ne ottiene bolle a più alta temperatura, e cristallizza dopo lungo tempo.

Digitized by Google

191. E. W. BLOMSTRAND — Sulla quistione del valore di combinazione degli elementi, p. 639.

192. L. HENRY - Sintesi dell'acido ossalurico p. 644.

L'etere etiliciorossalico scoperto precedentemente dall'autore (V. p. 229) agisce alla temperatura ordinaria sull'urea formando l'oxalurato etilico per l'equazione seguente:

$$C_{2}O_{2} < C_{2}H_{5}O + CO < H_{2}N = C_{2}O_{2}C_{2}H_{5}O > HN + HCI$$

L'ossalurato etilico cristallizza dall'acqua in aghi sottili: scaldato a 160-170° si fonde scomponendosi in oxametana e acido cianurico: con l'ammoniaca alcoolica a 100° fornisce ossaluramide.

193. AL. NAUMANN — Sulla durata della volatilizzazione e della ricondensazione dei corpi solidi, p. 646.

194. A. L. BUFF - Volume specifico dell'alcool allilico, p. 647.

Tollens (V. Gazz, chim. p. 384) aveva trovato per volume specifico dell'alcool allilico 73,92, mentre il calcolo secondo Kopp da 73,80. Buff crede che i numeri dati da Kopp per il calcolo dei volumi specifici non siano applicabili pel caso di composti contenenti carbonio bivalente, ed infatti egli aveva trovato già per il volume specifico del diallile 126,7-127, mentre il calcolo coi numeri di Kopp da 121. Ripetendo ora la determinazione del volume specifico di un alcool allilico bollente a 96,5-96%. Buff ha trovato 74,6 cioè una cifra superiore a quella che si calcola secondo Kopp, e crede che operando con alcool allilico ancora più secco si avrà una cifra più alta ancora.

195. MAX ASCHER — Comunicazione preliminare sopra l'acido biossibenzoico p. 649. Beilstein e Kuhlberg trattando il nitrotoluene solido 1,4 con acido solforico ottennero

un solfacido  $C_6H_3$   $\begin{cases} CH_3 \\ SO_3H; l'autore ha trasformato questo acido nel composto amidico$  $NO2 \end{cases}$ 

corrispondente, il quale alla sua volta trasformato in diazoderivato, e poi bollito con

# acqua ha fornito un acido cresolsolforico $C_6H_3$ $SO_3H$ , il cui sale potassico fuso con OH

potassa ha dato origine ad un acido biossibenzoico, che cristallizza in aghi aggruppati contenenti  $3H_2O$  e fusibili a  $148^\circ$ ; a  $120^\circ$  perdono l'acqua ed allora l'acido si fonde a  $194^\circ$ . L'autore per determinare la costituzione di queat'acido, partì da quella del solfacido del nitrotoluene; in esso i gruppi  $NO_2$  e CH<sub>3</sub>, come è noto occupano i posti 1,4; per trovare il posto occupato dal residuo dell'acido solforico l'autore ha preparato il diazoderivato corrispondente, il quale trasformato per l'azione dell'alcool in acido solfotoluenico e fuso questo con potassa forni acido salicilico, ciò che mostra che i posti relativi di CH<sub>3</sub> e SO<sub>3</sub>H sono 1,2; quindi si hanno i posti 1,2,4 per il nifrosolfotoluene e per l'acido biossibenzoico corrispondente. Ed essendo l'ultimo isomero con l'acido protocatetico, ne viene che all'acido protocatetico bisogna dare una costituzione diversa, e perciò quella 1,3,4 secondo tutte le probabilità (V. p. 532).

196. H. SALKOWSKY - Sulla costituzione dell'acido crisanisico, p. 652.

L'autore aveva precedentemente mostrato che l'acido crisanisico trattato con l'acido nitroso forniva un acido della composizione del dinitrossibenzoico (V. Gazz. chim. p. 191); per dimostrare la bibasicità dell'acido così ottenuto egli ha ora esaminato i sali mono e bimetallici di potassio e di bario e gli eteri mono e bietilico.

L'etere monoetilico  $C_6H_2(NO_2)_2OHCOO(C_2H_5)$  si fonde a 87° e dà un sale potassico ed uno argentico: l'etere bietilico cristallizza in laminette splendenti quasi incolore e si fonde a 59°; esso per l'azione dell'ammoníaca alcoolica si trasforma in acido crisanisico.

68

197. C. LIEBERMANN E W. A. VAN DORP — Studj sulla materia colorante della cocciniglia, p. 655.

L'acido nitrococcusico (Nitrokokkussäure) che si produce per l'azione dell'acido nitrico sulla materia colorante della cocciniglia (carminio di cocciniglia), ha secondo Warren de la Rue la formola  $C_8H_5(NO_2)_3O_3$ . Gli autori scaldandolo in tubi chiusi a 180º con acqua o con HCl, ottennero trinitrocresol identico a quello di Duclos ed acido carbonico; lo considerano quindi come uno degli acidi trinitrocresotici isomeri.

Scaldando il carminio di cocciniglia con  $H_2SO_4$  il liquido si colora in violetto; aggiungendo acqua si precipitano fiocchi bruni, di una sostanza colorante che gli autori chiamano *ruficoccina* e che ha la formola  $C_{16}H_{12}O_6$ ; la composizione della ruficicona si avvicina molto a quella della cocinina ottenuta da Hlasiwetz e Grabowsky per la fusione colla potassa del carminio, la quale non è impossibile che sia l' idrochipone corrispondente alla ruficoccina, la quale ultima gli autori considerano come un chinone

attribuendogli la formola di struttura  $C_{14}H_2$  (CH3)2 (OH)4.

#### 198. A. BAEYER - Sulle sostanze coloranti del fenol, p. 658.

L'autore continuando l'esame della galleina e fluoresceina si è accorto che l'acido ftalico prende parte alla reazione nella quale questi corpi hanno origine; egli ha esteso le sue ricerche su questa classe di corpi che si producono per eliminazione di acqua, combinandosi i fenoli cogli acidi polibasici, e i quali non sono punto derivati eterei, ma alcuni sono sostanze indifferenti, altri sono solubili nella potassa con colorito intenso che svanisce per la riduzione.

Per seguire una norma, nella nomenclatura di questi derivati, il Baeyer fa terminare in ina i nomi dei prodotti colorati, in *eina* quelli dei prodotti di riduzione, e chiama *anidridi* dei primi quelli che sono indifferenti.

Fenol. Scaldando per alcune ore a 120-130, 10 p. di fenol, 5 di anidride ftalica e 4 di acido solforico concentrato si ottiene una massa rossa, che trattata con acqua e pol con benzina fornisce una sostanza polverosa quasi bianca, solubile con colore di fucsina nella potassa e della formola  $C_{20}H_{14}O_4$ : questo composto, ftaleina del fenot secondo la nomenclatura dell'autore, si produce per la seguente equazione:

$$C_8H_4O_3 + 2C_2H_6O = C_{20}H_{14}O_4 + H_2O$$

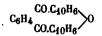
La soluzione potassica della ftaleina scaldata con limatura di zinco si scolora e si separano granelli bianchi di ftalina del fenol  $C_{20}H_{46}O_4$ .

a Naftol . Queste esperienze furono fatte da J. Grabowsky.

Scaldando anidride ftalica e  $\alpha$ naftol, si ottiene una sostanza che cristallizza dalla benzina in magnifici cristalli appena colorati in giallo, della formola C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. La reazione per la quale si forma essa è la seguente:

#### $C_8H_4O_3 + 2C_{10}H_8O = C_{18}H_{16}O_3 + 2H_2O$

Essa è l'anidride della (taleina del naftol e può rappresentarsene la costituzione colla formola:



L'acido ossalico, il mellitico ed il piromellitico scaldati con il naftol danno delle sostanze indifferenti insieme a dei prodotti che si sciolgono nella potassa con color verde; il cloruro di ftalile a 100° sembra fornire la vera ftaleina dei naftol.

535

Resorcina. La fluorescina, b ftaleina della resorcina ha la formola  $C_{20}H_{12}O_5$  e si forma così:

$$C_8H_4O_3 + 2C_6H_6O_2 = C_{20}H_{12}O_5 + 2H_2O_5$$

Ridotta in soluzione alcalina con la limatura di zinco si trasforma nella ftalina scolorita.

La sostanza ottenuta da Malin per l'azione del cloruro di succinile sulla resorcina sembra la succineina della resorcina  $C_{16}H_{12}O_5$ , e l'euxantone  $C_{13}H_8O_4$  (V. Annalen Chem. Pharm. CLV, 257) la corrispondente carboneina.

L'acido mellitico e il piromellitico danno sostanze simili alla staleina.

*ldrochinone.* Con l'acido ftalico e  $H_2SO_4$  dà una ftaleina rossa solubile nella potassa con colorito violetto.

Pirocatechina, da un liquido verde che colla potassa si trasforma in azzuro fugace. Acido pirogallico. La galleina, preparata senza intervento di alcool (V. p. 366 e p. 447) e seccata a 180° ha la formola  $C_{20}H_{12}O_7$ , e deve considerarsi come la ftaleina dell'acido pirogallico prodottasi così:

La galliina è C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> e la coruleina C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>.

Floroglucina. La floroglucina preparata dalla marina dà con l'anidride ftalica e  $H_2SO_4$ un corpo giallo; la marina un corpo rosso.

199. A. W. HOFMANN - Prepazione in grande delle basi etileniche, p. 666.

Per preparare le basi etileniche e specialmente l'etilendiamide si può trarre profitto del cloruro di etilene che è contenuto nella porzione volatile fra 70 e 400° dei prodotti secondarj della fabbricazione del cloral, e riscaldarlo in digestori con am-. moniaca alcoolica a 400-420°: il cloruro di etilidene che è pure contenuto in tal materiale, come Krämer aveva osservato, non viene attaccato dall'ammoniaca alcoolica che ha 460°

200. O. WALLACH — Comunications preliminare, p. 668.

Il cloral con l'anilina e la toluidina dà composti cristallizzati di proprietà basiche. Col cloridrato di anilina e l'idrato di clorale si ottiene un cloridrato di un alcaloide, poco solubile nell'acqua, e che dà un olio dell'odore del cianuro di fenile per il trattamento cogli alcali (†).

204. A. OPPENHEIM — Osservazioni sul gruppo allilico, p. 669.

1. Azione del cloro sul tricloruro di allile. L'azione del cloro sul tricloruro di allile è molto lenta; l'autore operando al sole, in presenza di jodio e scaldando, ha ottenuto dei cristalli di sesquicloruro di carbonio, pei quali trovò il punto di fusione 168°, e quello di ebollizione 187° (2).

**2.** Jodomercurallile e preparazione del diallile. Il jodomercurallile  $C_3H_5HgJ$  ottenuto agitando joduro di allile sciolto nell'alcool con mercurio, per l'azione dello zincoetile in soluzione eterea fornisce diallile, mercurio-etile, mercurio ed joduro di zinco; col cianuro potassico fornisce mercurio, joduro potassico, cianuro mercurico e diallile.

202. C. W. BLOMSTRAND — Corrispondenza di Lund del 7 luglio, p. 673.

Non comprende se non alcune ricerche di P. T. Cleve sulle basi del platino.

203. B. TOLLENS — Corrispondenza di Gottinga del 17 luglio, p. 680.

H. Hübner e C. Müllur: Trasformazione della dicloridrica del punto di edollizione 174° in guella bollente a 182°.

(4) Un composto di cloral coll'anilina era già stato ottenuto da D. Amato, ajuto al Laboratorio del R. Museo in Firenze-Vedi la nota a p. 376 di questa Gazzetta.

E. P.

(2) Secondo le mie deteminazioni il sesquicloruro di carbonio si fonde a 181°.

**E.** P.

Gli autori per l'azione del sodio sulla dicloridrina bollente a 174° avevano ottenuto alcool allilico; quest'alcool allilico, come pure quello preparato colla glicerina e l'acido ossalico, si combina col cloro e fornisce una dicloridrina isomera colla precedente e che bolle a 182°.

H. Hübner e Nat. M. Terry. Sull'asolfotoluene.

Fu preparato acido  $\alpha$  bromosolfotoluenico sciogliendo il bromotoluene cristallizzato nell'acido solforico fumante, trasformando in un sale di calce (con 4H<sub>2</sub>O) e poi separando l'acido con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; l'acido libero così ottenuto che forma tavole solubili nell'acqua fu trasformato nel sale di barite  $\alpha$ , e questo nel corrispondente sale ramico caratteristico. L'acido separato con H<sub>2</sub>S da quest'ultimo sale con acqua ed amalgama di sodio fornisce  $\alpha$  solfoluene C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>OH (acido  $\alpha$  toluensolforico), che ha l'aspetto di una massa cristallina igroscopica : ne furono esaminati alcuni sali e l'amide C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> che forma prismi monoclini, incolori, fusibili a 452-453°.

S. P. Sadtler: Ricerche sui composti etilenici dell'iridio.

Il cloruro d'iridio agisce sull'alcool assoluto e aggiungendo cloruro potassico o ammonico si separano  $IrCl_4(C_2H_4)_2(KCl)_2$  e  $IrCl_4(C_2H_4)_2(NH_4Cl)_2$  con 2 o 3 mol. di H<sub>2</sub>O, in cristalli rosso-bruni.

B. Tollens e G. Münder; dal cloruro dell'alcool allilico bollente a 183° con la potassa hanno ottenuto *epicloridrina* bollente a 117°, e da questa *dicloridrina* del punto di ebollizione 174°. La dicloridrina greggia è un miscuglio di due isomeri.

R. Tollens e G. Rinne; Sul cianuro di allile e sull'ossidazione dell'alcool allilico (V. in seguito).

B. Tollens: Trasformazione dell'alcool allilico in propilico normale (V. in seguito). 204. Brevetti per la Gran Brettagna e l'Irlanda, p. 682.

Concorsia premj, p. 686.

205. O. HESSE-Sull'impiego della polarizzazione per determinare il valore delle cortecce di china, p. 692.

206. O. HESSE — Studj chimici sugli alcaloidi dell'oppio, p. 693.

L'A. seguendo il processo di Robertson Gregory cercò di ottenere i diversi alcaloidi dell'oppio. Dalle acque madri da cui aveva già separato i cloridrati di morfina, codeina e pseudomorfina pote estrarre una massa di alcaloidi, di cui parte era solubile in lisciva di soda e parte non lo era.

Nella prima parte trovò una piccola quantità di lantopina, codamina e laudanina: di queste due ultime rettifica alcuni caratteri. La codamina non si fonde a  $121^{\circ}$  ma a  $126^{\circ}$  e da un'analisi la sua formula sarebbe  $C_{20}H_{23}NO_4$ . La laudanina si fonde a  $166^{\circ}$ ed ha la formula  $C_{20}H_{25}NO_4$  e non  $C_{20}H_{25}NO_3$ .

Dalla parte insolubile nella lisciva sodica potè estrarre papayerina, narcotina, tebaina, criptopina, protopina, laudanosina ed idrocotarnina.

La papaverina  $C_{21}H_{21}NO_4$  sciolta in acido solforico conc. coll'acqua da precipitato resinoso (solfato di papaverina): questa reazione è caratteristica. E trattata con acido nitrico diluito si trasforma in nitropapaverina  $C_{21}H_{20}(NO_2)O_4+H_2O$ , sottilissimi prismi incolori fondentisi a circa 163°.

La narcotina si fonde non a 170° bensì a 176°, e l'analisi ha condotto alla formula  $C_{29}H_{23}NO_7$  già stabilita da Mathiessen e Foster. Col cloruro platinico forma

#### $(C_{22}H_{23}NO_7HCl)_2 + PtCl_4 + 2H_2O.$

La criptopina fonde a 217°; si scioglie nel cloroformio, meno nell'alcool, non nell'etere; la sua formola è C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>5</sub>. In generale neutralizzando quest'alcaloide cogli acidi si ottengono sali dapprinciplo quasi gelatinosi, e più tardi cristallini; coll'acido cloridrico dà C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>5</sub>HCl-6H<sub>2</sub>O e C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>5</sub>HCl-+5H<sub>2</sub>O, nessuno però contiene 2HCl come credono aver trovato T. ed H. Smith.

La protopina assomiglia alla criptopina, ma non da sali gelatinosi; fondesi a 202° ed ha la formola  $C_{20}H_{19}NO_5$ .

La laudanosina è solubile nell'alcool, nella benzina da cui si separa in prismi fondentisi ad 89°, e nell'etere da cui si deposita in forma di massa bianca simile a cavolo flore. Con HJforma un sale difficilmente solubile. La sua formula è  $C_{24}H_{27}NO_4$ .

L'idrocotarnina cristallizza in grossi prismi incolori; si fonde a 50,° indi perde acqua dl cristallizzazione, ed a 400° volatizza scomponendosi. È solubile nell'etere e nell'alcool e forma sali molto solubili nell'acqua e nell'alcool. La sua formula è

#### $C_{12}H_{15}NO_3+1/_2H_2O_1$

207. F. SINTENIS - Contribuzioni alla storia dell'etere benzilico, p. 697.

Trattando a freddo i' etere benziletilico o benzilmetilico (p. di eboll. 167-168°) con cloro secco si forma aldeide benzoica, cloruro di etile o di metile ed HCl.: l' etere etilciorobenzilico  $C_6H_4ClCH_2OC_2H_5$  dà nelle stesse condizioni aldeide benzoica monoclorurata  $C_6H_4ClCOH$  e cloruro di etile. I primi due trattati col cloro a caldo danno cloruro di benzoile e cloruro di etile o metile; l' ultimo cloruro di clorobenzoile e cloruro di etile. L'etere etilbenzilico trattato col cloro in presenza dell'iodio dà joduro di etile ed aldeide benzoica monoclorurata bollente a  $210-213^\circ$  e che fornisce per ossidazione acido paraclorobenzoico.

L'etere benzilfenilico  $C_6H_5CH_2OC_6H_5$ , fusibile a 38-39° e bollente a 286-287°, col bromo o il cloro a freddo dà triclorofenol o tribromofenol e cloruro o bromuro di benzile. Si ottiene un prodotto bromurato  $C_6H_4CH_2C_6H_4Br$  fusibile a 59-59°,8 di questo etere facendo agire il bromo sulla sua soluzione alcoolica contenente in sospensione ossido di mercurio : un prodotto clorurato simile può pure prepararsi operando analogamente, esso si fonde a 74-74°,5.

208. L. HENRY - Notizie miste, p. 701.

1. Sull'isomeria dei derivati glicerici della formula  $C_3H_5X_3$ . Le due biclorobromidrine

CH <sub>2</sub> Cl		CH <sub>2</sub> Cl
CHBr	.e	снсі
ĊН <sub>2</sub> Сl		CH <sub>2</sub> Br

che si ottengono per l'azione di PhCl<sub>5</sub> sulla clorobromidrina, e di PhBr<sub>5</sub> sulla dicloridrina, come i due clorobromuri di propilene, sono identiche relativamente alle proprietà fisiche.

2. Sopra diversi derivati glucerici. Per l'azione di PhCl<sub>5</sub> o di PhBr<sub>5</sub> sulla clorojodidrina si formano la diclorocloridrina  $(C_3H_5)Cl_2J$ , e la clorobromojodidrina  $(C_3H_5)Cl_8T$ . la prima è un liquido della densità a 9° di 2,0476 e che bolle a 205°; la seconda ha una densità a 9° di 2,325 e non può distillarsi.

Una clorobromonitrina (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)ClBr(NO<sub>3</sub>) si produce per l'azione di NHO<sub>3</sub> sulla clorobromidrina; è un liquido della densità di 4,7904 a 9°.

Per l'azione di NHO<sub>3</sub> fumante sull'acido glicerinclorosolforico, o di un miscuglio di NHO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sulla epicloridrina si ottiene l'acido *cloronitroglicerinsolforico* 

#### $(C_{3}H_{5})Ci(NO_{3})(HSO_{4}),$

il quale, è un liquido molto denso non volatile.

La bicloroacetina  $(C_3H_5)Cl_2(C_2H_3O_2)$  si prepara per l'azione del cloruro di acetile sulla dicloridrina; bolle a 194-195° ed ha a 8° una densità=1,274.

Per l'azione di PhBr<sub>5</sub> sulla dietilina si ottiene la bromodistilina  $(C_3H_5)Br(C_2H_5O)_2$ ; liquido che una densità a 8°=1,258 e che bolle a circa 200°.

3. Preparazione della dicloridrina. Il miglior metodo è quello proposto da Berthelot e Reboul, cioè azione di HCl secco sopra un miscuglio di glicerina ed acido acetico.



#### 538

4. Efere dell'acido glicerico. Il glicerato di etile C3H3O(HO)2(C2H5O) che Debus non potè ottenere, si prepara scaldando acido glicerico con alcool assoluto a 170-190°, in tubi chinsi; è un liquido denso scolorito che bolle 230-240°, ed ha la densità di 1,193 a 6°: L'acido nitrico lo trasforma in (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O)(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O)(NO<sub>3</sub>); il PhCl<sub>5</sub> dà probabilmente cloropropionato etilico.

5. Sul glicolato dietilico | : questo composto preparato da Heintz per l'azio-CH<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O

ne del joduro di etile sull'etilglicolato sodico si ottiene facilmente scaldando etere cloroacetico con alcoolato sodico.

209. C. ENGLER - Sul bromobenzonitrile, p. 707.

L'autore prepara prima il bromobenzoato di etile  $C_6H_4BrcOOC_2H_5$  liquido che bolle a 259° trattando con HCl gassoso una soluzione alcoolica di acido monobromobenzoico (di Reinecke); poi trasforma quest'etere in bromobenzamide C6H4BrCO.NH2 scaldando in tubi chiusi a 130-140° con un miscuglio di ammoniaca acquosa ed alcoolica. Quest'ultimo composto il guale cristallizza in fogliuzze madreperlacee fusibili a 150°. distillato con Ph<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fornisce infine il benzonitrile bromurato  $C_3H_4BrCN$ , sostanza cristallina fusibile a 38° e bollente a circa 225°.

L'autore voleva sostituire il bromo di tale composto col metile o col cianogeno. per poter così dedurre la costituzione dell'acido bromobenzoico, ma le esperienze non diedero il risultato desiderato.

210. SIEGFR. FRIEDLAENDER — Intorno all'azione dell'amalgama di sodio sull'etere ossalico, p. 710.

L'autore, contrariamente alle sperienze di Eghis, (V. questa Gazz. p. 528) sostiene che in determinate condizioni si forma acido glicolinico, sostanza la quala non può essere in nessun modo confusa con l'acido glicolico.

211. C. W. BLOMSTRAND. Ricerche eseguite nel Laboratorio di Lund, p. 711.

4. M. Krok: Derivati di luteo e roseo sali cobaltici.

2. N. Svensson: Studj sui solfiti di rame e di argento.

L'autore ha esaminato alcuni sali doppi formati dal solfito ramico e argentico coi solfiti di potassio, sodio e ammonio.

3. F. Ewerlös: Sopra alcuni eteri solforici dell'etilene.

L'autore ha ottenuto per l'azione del bromuro di etilene sopra i mercaptidi sodici i seguenti composti :

Etilensolfometile  $C_{2}H_{4SCH_{3}}^{SCH_{3}}$  liquido bollente a 173°.

Etilensolfoetile C2H4SC2H5, che bolle a 210-213°, ed ossidato con NHO3 dà C2H4SOCH3 sostanza cristallizzata fusibile verso 170°.

 $C_2H_{4}\overset{SC_5H_{14}}{SC_5H_{14}}$ , che bolle a 245-255° e con NHO3 dà  $C_2H_{4}\overset{SOC_5H_{14}}{SOC_5H_{14}}$ , Etilensolfoamile lamine bianche fusibili a 145-150°.

Etilensolfofenile  $C_{3}H_{4}SC_{6}H_{5}^{5}$  fusibile a 63°; esso ossidato con acido cromico dà un

composto  $C_2H_{4SO_2C_6H_5}^{SO_2C_6H_5}$ ; col bromo dà una sostanza cristallizzata in aghi della com-

posizione C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SBr<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> SBr<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

111

L'autore ha pure ottenuto l'acido disolfotoluenico C7H6(SO3H)3, e derivati solfoeterei dell'acido acetico della formola

#### HO.CO.CH<sub>2</sub>.S.CH<sub>3</sub> e HO.CO.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Digitized by Google

212. A. Kekulė. Nuovi studį sui prodotti più volatili della fabbricazione dello spirito, p. 718.

Che i primi prodotti della preparazione dello spirito contenessero aldeide era conosciuta da molto tempo; in questi ultimi Krämer e Pinner che ne hanno ripreso l'esame vi hanno trovato pure molto acețale.

Da circa un anno il signor J. Weinziel, chimico industriale, aveva osservato che raffreddando a—8° la porzione volatile a 50-70° si separavano cristalli, che dal Kekulè furono ora riconosciuti per metaldeide.

Il Kekulè ha inoltre trovato in quei prodotti della paraaldeide e sospetta che questo corpo fosse stato preso da Krämer e Pinner per acetale.

Il Kekulè è dell'opinione che l'aldeide non si formi per ossidazione dell'alcool, ma crede che si produca già nella fermentazione; inoltre dal fatto della trasformazione dell'aldeide nei suoi polimeri è condotto a supporre che nel cennato prodotto fresco insieme all'aldeide sia contenuto una specie di fermento che agisce su di esso nel modo, come Kekulè e Zincke hanno trovato che vi agiscono piccole quantità di HCl e COCl<sub>2</sub>.

213. A. POPOFF - Studj sull'ossidazione degli acetoni, p. 720.

Il metilfenilacetone, bollente a 199°-200° ed ottenuto per l'azione dello zincometile sul cloruro di benzoile, ossidato col bicromato di potassa e l'acido solforico fornisce acido benzoico e carbonico per l'equazione :

$$C_{6}H_{5}.CO.CH_{8}+30=C_{6}H_{5}.CO_{2}H+CO_{2}+H_{2}O.$$

L'etilfenilacetone ottenuto collo zinco etile e il cloruro di benzoile e bollente 208-212° si scompone fornendo acido benzoico ed acetico secondo l'equazione :

$$C_6H_5.CO.C_2H_5+30=C_6H_5.CO_2H+C_2H_4O_2.$$

214. M. NENCKI — Ricerche sul gruppo dell'acido urico, p. 722.

Scaldando per 5 ore a  $100^{\circ}$  in tubo chiuso un miscuglio di 2 o 3 gr. di urea solforata e l'equivalente di alloxana con soluzione alcoolica di SO<sub>2</sub>, formasi acido solfopseudourico

$$N_{2}C_{4}O_{4}H_{2}+N_{2}CSH_{4}=N_{4}C_{5}O_{3}SH_{6}+O:$$

è insolubile nell'acqua e nell'ammoniaca, un po' solubile nell'acido cloridrico, più negli acidi bromidrico e solforico da cui è riprecipitabile coll'acqua; è solubile negli alcali fissi e la soluzione col calore divien gialla per formazione del composto alcalino d'un nuovo corpo, l'analisi del quale conduce alla formula dell'acido solfodialurico

#### $C_4N_2SO_3H_4+11/_2H_2O_1$

od anche della solfoalloxantina acquosa  $C_8N_4S_2O_7H_8+2H_2O_7$ 

La formazione di questo composto, che l'A. chiama acido solfodialurico, corrisponde alla scomposizione in acido dialurico ed urea che ha luogo trattando l'acido urico con acido nitrico diluito.

L'acido cloridrico agendo su di esso sviluppa  $H_2S$  e da luogo ad un corpo non ancora studiato. Il sale argentino bollito con molt'acqua si scompone depositando solfuro d'argento e formando acido idurilico.

Scaldato con acido solforico conc. l'acido pseudourico dà luogo a sviluppo di SO<sub>2</sub> e ad un nuovo composto molto somigliante alla xantina, solubile facilmente negli alcali, difficilmennte nell'acido cloridrico, e che differisce dalla xantina in ciò che esso è attaccato dall'acido nitrico con vivo sviluppo di gas. L'analisi conduce alla formula  $N_4C_5SO_2H_6$ .

215. J. GRABOWSKY — Sopra composti del naftol, p. 725.

Scaldando  $\alpha$  naftol con acido ossalico ed acido solforico si ottiene una massa bruna che è un miscuglio di differenti sostanze; da cui colla benzina può estrarsi un prodotto, che dopo 15 cristallizzazioni si presenta in cristalli scoloriti e splendenti, della formula C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> che sembrano essere l'anidride della carbonsina del naftol.

Scaldando il naftol con cloruro di ftalile, si sviluppa HCl e si ottiene una massa verde parzialmente solubile nella potassa; precipitando frazionatamente questa soluzione e cristallizando il precipitato nella benzina si ottengono piccoli cristalli bruni contenenti 1/2H<sub>2</sub>O solubili nella potassa con un bel colore azzurro, che sono la *ftaleina del naftol* C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (V. p. 534).

Fondendo anidride piromellitica e naftol, e sciogliendo il prodotto nell'alcool, si ottiene un residuo che sciolto nella potassa e precipitato frazionatamente, fornisce una polvere bruna della formola  $C_{30}H_{18}O_8$  che può considerarsi come una piromelliteina acida del naftol.

216. A. LADENBURG — Sopra i prodotti di riduzione dell'etere silicico ed alcuni suoi derivati, p. 726.

L'azione riducente di zinco etile e sodio sull'etere silicico dà per 1º prodotto l'etere silico propionico (1): dalla cui soluzione potassica si può isolare un acido solido perfettamente simile all'acido silico-propionico.

L'etere silico propionico ridotto nello stesso modo del silicico dà un 2° prodotto che bolle a 455°,5, a 0° ha densità=0,8752, e densità di vapore=179,0 (nel vapore di toluidina): a sua formola è Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (etere silico-dietil-acetonico). Assomiglia ai due eteri precedenti: non si altera all'aria, è insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool e nell' etere : differisce dall'etere silico-propionico in ciò che è attaccato più difficiimente dalla potassa, non è attaccato dall'ammoniaca alcoolica, e coll'acido solforico conc. non dà acido silicopropiohico. Scaldato a 200° in vasi chiusi con cloruro di acetile o con cloruro di benzoile, secondo la quantità di cloruro che s'impiega dà Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Cl ovvero Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, il primo de' quali (la dietilcloretina) bolle a 148° e l'altro (il cloruro di dietil-silicio) a 129°. Ambedue bruciano con fiamma verde e residuo di silice; il loro vapore scaldato con aria detuona; si scompongono coll'acqua e coll'alcool dando liquidi oleosi; il loro cloro può essere sostituito coll'ossacetile.

Il prodotto di scomposizione coll'acqua è vischioso, quasi inodoro, brucia lasciando residuo di silice, bolle al di sopra di  $360^{\circ}$  e non solidifica nemmeno a $-15^{\circ}$ : l'analisi conduce press'a poco alla formola Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O; l'autore lo considera identico al prodotto d'ossidazione del silicio-etile ottenuto da Friedel e Craft (2) e lo chiama silicio-dietil-acetone od ossido dietilisilicico: scaldato con KOH dopo lungo tempo vien attaccato, e dalla soluzione alcoolica si può ottenere acido silico-propionico.

Per più lungo trattamento dell'etere silicico con zinco-etile e sodio si ottiene l'etere silico-eptilico  $Si(C_2H_5)_3OC_2H_5$ : a 0° ha densità = 0,8414; bolle a circa 153° e la densità del suo vapore conferma la formola. Si distingue dal silicio-etile in ciò che si scioglie nell'acido solforico conc. e coll'acido jodidrico diluito produce ossido trieti-silicico:

#### $2Si(C_2H_5)_3OC_2H_5+2HJ=2C_2H_5J+H_2O+[Si(C_2H_5)_3]_2O;$

quest'ultimo composto a 0° ha densità = 0,8834; bolle tra 224° e 229° ed era già stato ottenuto come prodotto secondario da Friedel e Craft (2) e più tardi da Friedel e l'A. (3). Insieme coll'ossido trietilsilicico nell'ultima reazione l'A. ottenne anche pic-

- (1) Compt. rend. LXVI, p. 816; Berichte III, p. 15.
- (2) Ann. chim. phys. (4) XIX, 334.
- (3) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 355,

#### 540

cola quantità d'un liquido probabilmente alcool sllico epitilico, che bolle verso 180° e che col sodio sviluppa H.

È rimarchevole la regolarità in alcune proprietà fisiche dei seguenti composti:

		Pun	to d'ebollizione	Densità a 0º
Etere silicico	Si	(C2H5)4O4	· 166°,5	0,9676
Etere silico-propionico	Si	(C2H5)4O3	158,5	0,9207
Etere silico-dietil-chetonico	Si	(C2H5)4O2	155,5	0,8752
Etere silico-eptilico	Si	(C2H5)40	153	0,8414
Silicio-etile	Si	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	152,5	0,7657

217. C. SARNOW - Studj sull'acido monoclorocrotonico, p. 731.

L'acido monoclorocrotonico fu preparato riducendo con l' idrogeno, sviluppato con HCi e Zn, l'acido triclorocrotonico preparato col metodo di Krämer e Pinner per l'ossidazione del cloral crotonico (Berichte ecc. III, 389). L'acido è solubile nell'acqua, l'alcool e l'etere; si fonde a 94° e bolle a 206° e può subblimarsi facilmente. Sembra identico all'acido monoclorotetracrilico di Geuther (vedi in seguito la memoria di questo chimico): ridotto coll'amalgama di sodio dà acido crotonico fusibile a 72°.

L'acido monoclorocrotonico trattato con PhCl<sub>5</sub> dà il cloruro corrispondente C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>ClO.Cl, liquido che bolie a 142°, il quale fornisce per l'azione dell'ammoniaca la monoclorocrotonamide C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>ClO.NH<sub>2</sub>, sostanza cristallizzata solubile nell'acqua e l'alcool, poco solubile nell'etere, che si fonde a 107° e bolle a 230-240°.

218. A. H. MEYER - La betaina della serie fosforica, p. 734.

La neurina, ossia l'idrato di ossietiltrimetilammonio, per l'ossidazione dà una base, identica alla betaina estratta da Scheibler dal Beta volgaris, e la quale può pure ottenersi per l'azione della trimetilammina sull'acido monocloroacetico. L'autore a proparato una base analoga per l'azione dell'acido monocloroacetico sulla trimetilfosfina; essa separata dal solfato per mezzo della barite, si rapprende nel vuoto in una massa cristallina; i suoi sali sono cristallizzati e solubili nell'acqua.

219. W. BRÜHL — Sopra alcuni derivati della piperidina, p. 738.

Delle ricerche di Hofmann risulta che il bromuro d'eterene agendo sulle monomine le rende o vinilate, o bromoetilate, od ossetilate od anche le trasforma in diamine etenate: e siccome la piperidina è una monamina secondaria così l'azione del bromuro d'eterene potrebbe con essa dar luogo ai detti 4 prodotti: l'autore però ottenne esclusivamente l'ultimo, che è una massa bianca cristallina, solubile in acqua e riprecipitabile con alcool in forma di cristalli microscopici incolori, inodori, di sapor amaro e sublimabili. L'analisi conduce alla formola  $C_{12}H_{26}N_2Br_2=(C_5H_{10})_2(C_2H_4)N_2,2HBr,$ del bromidrato di etendipiperidindiamina.

Questo composto trattato con KHO dà un olio chiaro che bolle a 263°, di proprietà fortemente basiche, d'odore ammoniacale, amaro: si solidifica in miscuglio di sale e neve e si fonde a-4°. L'A. ne preparò diversi sali fra i quali  $(C_5H_{10})_2(C_2H_4)N_2$ .2HCl e  $[C_5H_{10})_2(C_2H_4)N_2$ , 2HCl]PtCl4 che furono analizzati.

Il bromuro di eterene agendo sulla etendipiperidindiamina da luogo ad un nuovo composto che si presenta in forma di flocchi cristallini solubile in acqua e riprecipitabili con alcool ed etere:  $(C_5H_{40})_2(C_2H_4)N_2+C_2H_4Br_{2}=[(C_5H_{40})_2C_2H_4)_2N_2]^{\mu}Br_2$ .

L'analisi della sostanza conduce alla formola del 2º membro nell'equazione, e l'analisi del sale platinico la conferma.

Il composto diidrossilico del dietendipiperidendiammonio

#### $C_{14}H_{30}N_{2}O_{2}=[(C_{5}H_{10})_{2}(C_{2}H_{4})_{2}N_{2}]''(OH)_{2}$

colla distillazione si scinde e dà la base monoetenica ed altri prodotti non ancora ben constatati.

220. A. W. HOPMANN E C. A. MARTIUS - Introduzione del metile nel gruppo fenicodell'anilina, p. 742.

Gli autori per introdurre il metile nell'anilina, scaldano anilina pura in un vase ad autoclave per 8 a 10 ore alla temperatura di 280-300°: dopo precipitano la base con la soda caustica, e la distillano in una corrente di vapor d'acqua; il liquido distallato non contiene quasi più anilina, ma bensì un liquido bollente verso 200° che e un miscuglio di mono e bimetilanilina. Gli autori poi dopo avere sostituito pel metile tutto l'idrogeno dell'amide, per potere ancora introdurre il metile nel nucleo fenico, hanno sottomesso ad un altro trattameto con alcool metilico a 300°, l'olio sepa rato dal primo trattamento; e non dubitano di essere riusciti allo scopo perchè è stato loro possibile di produrre per questa via l'intera serie dei prodotti bimetilati degli omologhi dell'anilina. Gli autori hanno sottomesso le diverse frazioni dell'olio basico ottenuto al trattamento col joduro di metile e la formazione di composti cristallini li ha convinto che tale prodotto era un miscuglio di basi terziarie: hanno purificato gli joduri delle basi ammoniache ora ottenuti alla meglio sciogliendoli prima nell'alcool e precipitandoli coll' etere, e poi cristallizzandoli dall'alcool e dall'acqua; gli joduri delle ammoniobasi così purificati ed i loro cloroplatinati sottomessi all'analisi hanno stabilito la natura della base terziaria in esame.

In questo modo hanno costatato la presenza della dimetil-anilina, quella della dimetiltoluidina, dimetilxilidina, dimetilcumidina e dimetilcimidina.

La dimetilanilina bolle fra 196 e 200° ed è contenuta nella porzione che bolle sotto 210°. La frazione 209-211° consta principalmente della dimetiltoluidina che forma col joduro di metile un composto ben cristallizzato. La dimetilxilidina si trova nella parte che distilla a 210-222°: dalle frazioni 225-230° e 240-245° può aversi della dimetilcumidina; ed infine la dimeticimidina si può ricavare tanto dalla porzione 255-260 quanto da quella 270-275°: quest' ultima base contiene il fenile tetrametilato e gli autori hanno cercato in vano di estrarre l'ultimo termine della serie contenente il fenilepentametilato.

Gli autori preponendosi di esaminare la costituzione dei composti da loro ottenuti banno cominciato con preparare la dimetiltoluidina con la toluidina solida ed hanno ottenuto un olio bollente a 207-208° che sembra identico alla porzione sopra menzionata bollente a 209-211°.

221. C. W. BLOMSTRAND - Corrispondenza di Lund del 24 luglio, p. 749.

222. AD. LIEBEN - Corrispondenza di Torino del 4 luglio, p. 756.

Questa corrispondenza contiene un sunto dei lavori di De Luca, Albini, Palmeri, Mercadante, Bizio, Sestini, e Barbaglia di cui ci siamo già occupati, ed alcuni dei quali anzi sono stati per la prima volta pubblicati in questa *Gazzetta*.

Inoltre il prof. Lieben comunica che in continuazione ai loro precedenti lavori fatti insieme a Rossi hanno preparato coll'alcool butilico normale l'acido butilsolforico, l'ossido di butile, il carbonato e la tributilammina; di più hanno esaminato gli eterl valerici normali, ed anche comparato l'acido caproico normale con quello preparato col cianuro di amile ordinario.

Infine il prof. Lieben accenna che il signor *Barone* nel suo laboratorio ha trovato che il buritato di calce, dall'acido di fermentazione, cristallizzato a caldo o a freddo ha la formola  $Ca(C_4H_9O_2)_2+H_2O$ , e che il valerato calcico ordinario cristallizzato a temperatura ordinaria contiene 3 mol. di acqua. E. PATERNÒ.

1

٤.

#### Journal fur praktische Chemie

Vol. III e IV 1871-dal fasc. 4º al fasc. 12º

S. M. JÖRGENSEN — Sopra i perioduri degli alcaloidi (1), p. 145.

KOBELL — Sul comportamento allo spettroscopio dei minerali contenenti litio, e sulla , presenza del tallio nella sfalerite di Geroldseck in Preisgau, p. 176.

L'A. trovò il litio in un pezzo di asbolan di Soalfeld ma non in altri asbolan pur provenienti dallo stesso luogo; ne trovò anche nel psilomelano proveniente da Schneeberg, in una varietà di Sayn ed in una di Siegen: allo spettroscopio la linea del litio apparisce solo dopo aver umettato il minerale con acido cloridrico. Inoltre ha osservato che molti minerali contenenti litio colorano bensi la fiamma Bunsen in rosso una col prisma non danno chiaramente lo spettro se non dopo essere stati calcinati, ridotti in polvere ed umettati con acido cloridrico: fanno così le litioniti di Zinnwald e di Altemberg, l'ambligonite di Hebron, la trifillina, la petalite, la trifan e la rubellite: anzi questi tre-ultimi silicati per dare uno spettro duraturo devono innanzi tutto essere scomposti col fluoruro ammonico. Sembra che questa diversità di comportamento alla fiamma ed allo spettroscopio non dipenda dalla quantità relativa del litio contenuto nel minerale, nè dalla presenza di fluore, nè dalla proporzione d' acqua, ma piuttosto dallo stromento che si adopera.

Infine mediante lo spettroscopio l'A. trovò il tallio nella sfalerite di Geroldseck ed in quella di Herbesthal, ma non nelle altre varietà.

LOBW — Alcuni nuovi derivati dell'albumina, p. 180.

Trattando a freddo l'albumina con un miscuglio di 4 vol. d'acido nitrico fumante e 3 vol. d'acido solforico concentrato, essa si scioglie senza sviluppo di vapori rossobruni: da questa soluzione, aggiungendo molt'acqua, si ottiene un precipitato floccoso, giallo, leggermente amaro; insolubile nell'acqua, nell'alcool, e negli acidi diluiti; solubile negli alcali diluiti e riprecipitabile senz'alterazione; scomponibile col colore e cogli alcali concentrati. Esso contiene circa 10 per 0/0 di carbonio meno dell' albumina ed è più ricco di essa per 4,5 per 0/0 in azoto e solfo: l'A. gli attribuisce perciò la formola

#### H<sub>101</sub> C72 (NO2)6N18SO22 SO2OH Acido exanitroalbuminsolforico

ammessa per l'albumina la seguente: C72H412N18CO22.

La soluzione ammoniacale di questo composto diluita con molt'acqua, coll'idrogeno solforato deposita una notevole quantità di solfo ed il filtrato trattato a lungo con un eccesso d'acido acetico dà un precipitato giallo-bruno quasi insipido, la cui composizione corrisponde alla formola:

> H104 C72 (NH2)6N18SO22 SO2OH Acido examidoalbuminsolforico

E solubile negli alcali diluiti; i concentrati ed il calore lo scompongono con sviluppo d'ammoniaca: si scioglie nell'acido nitrico svolgendo vapori rossi, ed anche

(1) Di questa memoria si darà un sunto appena ne sarà completata la pubblicazione.



#### **\ 544**

nell'acido cloridrico concentrato. Col reattivo di Millon non gli dà la reazione delle sostanze albuminoidi.

L'albumina trattata con acido solforico concentrato si trasforma in una massa gelatinosa, che lavata con acqua calda ed alcool indi sciolta in una liscivia sodica diluita da coll'acido acetico un precipitato insipido, inodore insolubile negli acidi diluiti, solubile negli alcali, e la composizione del quale corrisponde alla formola

#### C72 H407 SO2OH N48SO22 Acido albuminsolforico

#### BLOMSTRAND - Studj sui composti accoppiati dell'azolo pentavalente, p. 186.

AUG. FREUND - Sui prodotti della fermentazione acida della crusca di frumento p. 224. Lasciando fermentare a moderato calore un miscuglio di crusca di frumento, acqua ritagli di cuoio conciato o senza concia, e creta polyerizzata, si ottiene un liquido che fatto bollire con acido solforico diluito dà luogo ad un distillato acquoso fortemente acido sul qual nuota un olio. Il liquido acido separato dallo strato oleoso e digerito con ossido di piombo in quantità insufficiente per la completa neutralizzazione, lascia depositare un sale di consistenza pastosa e poscia col raffreddarsi abbandona de' cristalli aghiformi difficilmente solubili nell'acqua. Il liquido separato da queste sostanze solide portato a consistenza sciropposa in una storta munita di refrigerante dà un distillato: trasformato questo in sale sodico indi scomponendo con acido solforico si rende libero un liquido acido di cui parte distilla sotto 150º e parte fra 150° e 165° : la massa sciropposa rimasta nella storta e le porzioni depositatesi durante la neutralizzazione coll'ossido di piombo analizzate corrispondono alla composizione del formiato piombico. Distillando il liquido acido bollente al di sopra di 450 unito coll'olio accennato, che bolle tra 150 e 220º, e lavando ripetutamente con acqua le frazioni raccolte tra 165° e 220°, si ottiene una parte insolubile (acido caproico) che bolle a 206, incoloro, colla densità di 0,931 a 16°, solidifica a - 18° e si fonde a — 2°. Di guest'acido furono preparati i sali di bario, zinco, e rame : ed i numeri ottenuti nell'analisi dei medesimi concordano colla composizione dei capronati.

Le acque di lavaggio neutralizzate con soda, ridotte asecchezza e trattate con acido solforico danno un liquido che unito colla parte che passava sotto 165° ed essiccato con CaCl<sub>2</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fu dall'autore distillato e diviso in 6 frazioni.

La prima si solidificava completamente nella neve e poscia si fondeva a  $46^{\circ}$ : può ritenersi acido acetico; la  $2^{\circ}$  trasformata in sale baritico e questo trattato con alcool si divide in due parti: la maggiore è insolubile ed analizzata si mostra essere acetato baritico; la solubile è molto scarsa e svaporato l'alcool si presenta quale sostanza gommosa; la  $3^{\circ}$  dà sali baritici completamente solubili nell'alcool: la soluzione ridotta a secchezza lascia pure una massa gommosa che sciolta nell'acqua e precipitata frazionatamente con nitrato argentico dà due sali la cui composizione corrisponde per l'uno a quella dell'acetato argentico e per l'altro a quella d'un miscuglio o sale doppio di acetato e butirato; la  $4^{\circ}$  e scarsissima; la  $5^{\circ}$  ridistillata passa quasi tutta fra  $163^{\circ}$ , 3 e  $164^{\circ}$ , la densità=0,965 a  $14^{\circ}$ , 5 si solidifica a $-22^{\circ}$  e l'analisi del sale baritico concorda colla composizione del butirato; l'ultima è un miscuglio d'acido butirico e caproico.

In nessuna frazione si ha indizio d'acido propionico e valerico.

Da circa kilogr. 6,3 di crusca di frumento l'A. ottenne:			
acido	formico	gr. 65	
•	acetico	» 90	
•	butiric puro	89,5	
•	<ul> <li>meno puro</li> </ul>	• 35	
•	caproico impuro	» 35	
•	• puro	• 127	



L'autore avendo accuratamente constatata l'assenza degli acidi propionico e valerico reputa errato il metodo di Keller per preparare l'acido propionico mediante la fermentazione della crusca di frumento.

Infine l'autore ha osservato che anche in questa come nella fermentazione dello zuccaro d'uva secondo il metedo di Bensch gli acidi butirico e caproico derivano dall'acido lattico la cui formazione precede la fermentazione della crusca.

CLAUS C KRALL — Intorno all'azione del cloruro di zolfo (SCI) sull'anilina in presenza di selfuro di carbonio, p. 240. (Vedi Gazz. chim. Ital. pag. 400.)

CLAUS – Poscritto intorno l'azione del cloruro di zolfo sull'anilina, p. 256.

L'autore ha trovato che il cloruro di zolfo non è applicabile come reattivo generale per la ricerca delle amine organiche, e relativamente all'azione del (cloruro di zolfo sull'anilina ha osservato che questi due corpi posti in vasi separati sotto una stessa campana di vetro, alla temperatura ordinaria danno vapori che entrano in reazione formando sottili cristalli aghiformi e blanchi (cloridrato d'anilina), mentre il resto dell'anilina si trasforma in una massa verde-bruna solubile uell'alcool lasciando un residuo di zolfo, riprecipitabile coll'acqua, e che sembra il prodotto principale della reazione.

BUCHNER – Sulla formazione di cubi trasparenti di cloruro sodico simili a quelli del salgemma, p. 259.

Con alcune osservazioni ed esperienze l'autore conferma le condizioni stabilite da Mohr per avere dalle soluzioni di cloruro sodico dei cubi trasparenti come quelli del salgemma naturale: tali condizioni si possono brevemente riassumere in ciò che devesi lasciar svaporare assai lentamente la soluzione in modo che i cristalli incomincino a formarsi al fondo del vaso.

Anche da una miscela di cloruro ferrico e cloruro sodico potè avere per lenta evaporazione de' bei cubi trasparenti e scolorati di cloruro sodico puro : ed avendo trattato con potassa una soluzione contenente cianuro potassico indi aggiuntovi un sale ferroso-ferrico ed acido cloridrico, con che ebbe precipitato di azzurro di Prussia, dopo parecchi mesi osservò che sul fondo del vaso eransi formati cubi trasparenti ed incolori di KCI senza traccia di azzurro di Prussia. Parimenti trovò de' cristalli di cloruro ammonico puro sul fondo d' un vaso contenente da parecchi anni una soluzione di cloruro ammonico e cloruro ramico: alle pareti eranvi cristalli azzurri ottaedrici di cloruro ramico combinato con parte del cloruro ammonico.

Sicchè è molto probabile che anche il salgemma naturale siasi separato da una soluzione d'un miscuglio di sale.

CLAUS — Sulle formole di struttura, p. 266. (V. Gazz. chim. itat. p. 401 e seguenti). E. BRESCIUS — Ricerche sull'ossido idrato di ferro, p. 275.

F. W. KRECKE — I fenomeni di dissociazione delle soluzioni acquose di cloruro ferrico, p. 286.

Una soluzione contenente 32 per 0/0 di F<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> scaldata a circa 140° si scompone depositando ossido idrato difficilmente solubile nell'acido nitrico concentrato,

Una soluzione al 16 per 0/0 si scompone a 120° circa ed una all'8 per 0/0 a 110°: ambedue depositano un precipitato giallo pallido, un ossicioruro, che alla fine diviene nero, ossido di ferro.

Una soluzione al 4 per 0/0 scaldata si fa bruna ed a  $90^{\circ}$  s'intorbida, dà precipitato giallo pallido e mette in libertà HCI. Una soluzione al 2 per 0/0 dà gli stessi fenomeni a circa 87°.

Una soluzione all'1 per 0/0 a circa 83° si fa molto bruna, ma non dà precipitato nemmeno scaldata fino al punto di ebbollizione: se però le si aggiunge NaCl e si fa bollire si ottiene un deposito di ossido idrato : e se si scalda sino a 130° in vasi chiusi si ha un deposito rosso-violetto, miscuglio d'ossido idrato ordinario e d'ossido di Péan Saint-Gilles.

Una soluzione ad 1/2 per 0/0, a 75° si fa bruna; con NaCl a 78° deposita ossido idrato e scaldata a 130° da anche ossido ferrico di Péan. Gli stessi fenomeni, ma a tempe-

ratura rispettivamente un pò meno elevata, sono presentati, dalle soluzioni ad  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{85}$ , ed  $\frac{1}{16}$  per  $\frac{1}{10}$ ; quest'ultima si colora già a 36° e verso 40° deposita ossido idrato. La luce ha sensibile influenza nella scomposizione di queste soluzioni più diluite.

Per tanto il primo periodo della scomposizione è indicato dall'imbrunimento del liquido per separazione più o meno completa del cloruro ferrico in ossido ferrico di Graham ed acido cloridrico

#### $Fe_2Cl_6+3H_2O=Fe_2O_3+6HCl_1$

e della formazione d'ossido idrato per l'influenza di NaCl. Nelle soluzioni più concentrate, da 4 a 32  $0/_0$  col raffreddamento avviene la ricombinazione dell'acido cloridrico coll'ossido di ferro se il primo scaldamento non era stato nè troppo energico nè troppo lungo: le soluzioni da 1 a 4 per  $0/_0$  presentano lo stesso fatto ma dopo più lungo tempo: invece quelle meno concentrate non lo presentano.

A confermare che realmente le soluzioni di cloruro ferrico per la sola azione del calore si scompongono in ossido ferrico colloidale di Graham ed acido cloridrio, l'autore ha fatto gocciolare alcuni centimetri cubi della soluzione al 32 per % in un litro d'acqua bollente, indi lasciò raffreddare: la soluzione così ottenuta ha un color bruno e presenta tutte le proprietà dell'ossido ferrico colloidale (cioè si coagula per l'azione dei sali neutri degli alcali, e per quella degli acidi minerali, però l'eccesso di questi ridiscioglie il coagulo); e da essa mediante dialisi si può separare l'acido cloridrico libero.

Un secondo periodo della scomposizione nelle soluzioni più diluite è indicato dalla formazione dell'ossido di Péan che si scioglie nell'HCl dando un liquido torbido; indi per prolungata ebollizione depositandosi quest' ossido si presenta un terzo periodo della dissociazione.

Invece le soluzioni meno diluite, se dopo il primo periodo si continua l'azione del calore, danno luogo a formazione d'un ossicloruro giallo insolubile nell'acqua ed insieme ad una massa nera compatta d'ossido anidro.

La temperatura alla quale ha luogo la formazione dell'ossido colloidale e tanto più elevata quant'è maggiore la concentrazione della soluzione; e la quantità che di esso si forma cresce coll'elevarsi della temperatura, e per una data temperatura cresce colla durata del riscaldamento, dapprincipio rapidamente, più tardi ientamente, e dopo 12 ore si mantine costante.

Per determinare la quantità d'ossido colloidale e quella di  $Fe_2Cl_6$  trovantisi in una soluzione, l'autore aggiunge a questa NaCl con che l'ossido colloidale precipita, e si può separare filtrando, e pesare dopo averlo arroventato ; indi aggiunge NH<sub>3</sub> al filtrato, con che precipita allo stato d'ossido idrato il ferro del cloruro rimasto indecomposto.

I fenomeni precedenti offrono una soddisfacente spiegazione di alcuni altri presentati delle soluzioni di Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>.

Una soluzione di  $Fe_2Cl_6$  molto diluita trattata con carbonato sodico sino a reazione neutra, coll'ebollizione deposita allo stato d'idrato la maggior parte del ferro, e il poco che rimane si può completamente separare mediante un secondo trattamento con carbonato sodico. Infatti le soluzioni di  $Fe_2Cl_6$  col calore si scompongono in HCL ed ossido colloidale e questo, com'è noto, per l'azione dei sali dei metalli alcalini si trasforma in un precipitato fioccoso di ossido idrato.

Hofmann e Frankland e più tardi Gumming hanno usato il cloruro ferrico per purificare le acque e chiarirle se intorbidate da particelle organiche od inorganiche : questa importante proprietà del cloruro ferrico dipende in ciò che le sue soluzioni molto diluite anche alla temperatura ordinaria si scompongono in acido cloridrico ed ossido colloidale e quest'ultimo per l'azione dei sali dei metalli alcalini che trovansi nelle acque naturali si trasforma in ossido idrato che precipita trascinando seco

#### 546

te particelle sospese nell'acqua: l'autore ha provato con esperienze dirette la verità di questa spiegazione: inoltre ha osservato che il cloruro ferrico introdotto in acqua distillata perfettamente limpida e contenente piccole quantità di cloruri alcalini non precipita allo stato d'idrossido specialmente se nell'acqua trovasi  $CO_2$  o se la soluzione di Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> contiene HCl libero; e che infine le particelle sospese esercitano una sensibile influenza sulla rapidità con cui si deposita l'ossidrato.

Ad ottenere  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  perfettamente puro sciolse limatura di ferro in HCl, filtrò e svaporò il liquido fino a formazione di cristalli: sciolse questi in acqua e attraverso la soluzione scaldata a 50° circa fece passare una corrente di cloro : indi svaporata alquanto la soluzione la lasciò cristallizzare in luogo fresco: ottenne così cristalli di Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> privi di acido libero, e con essi preparò le soluzioni.

H. RITTHAUSEN E U. KREUSLER — Leucina dalle materie proteiche vegetali, p. 307.

1. Preparozione e composizione della leucina. Si prepara facendo bollire le sostanze proteiche con  $H_2SO_4$  diluito, e si ottiene come prodotto secondario nella preparazione degli acidi glutaminico ed asparaginico. Quando è 'stata ben purificata, cristallizzata dall'alcool in fugliuzze splendenti, sottili, trasparenti: la sua analisi conferma la formola  $C_6H_{13}NO_2$ .

2. Combustione della leucina con la calce sodata. Nella determinazione dell'azoto con la calce sodata la leucina non si brucia completamente e perciò si ottengono numeri inferiore al vero; la combustione è però completa quando la si mischia con zucchero di canna puro.

3. Comportamento della leucina col nitrato di mercurio. La leucina pura non da il menomo intorbidamento col nitrato di mercurio e col liquido di Millon; però il precipitato si ottiene se non è stata ben purificata, e bisogna allora attribuirlo alla presenza degli acidi ammici che sempre l'accompagnano.

4. Composto della leucina con ossido di rame. Bollendo soluzione diluita di leucinà con idrato ramico, si depongono delle piccole scaglie di colore azzurro-violetto, pochissimo solubili nell'acqua, della composizione  $3(C_6H_{13}NO_2)2CuO$ . Il composto ramico ottenuto da Kohler bollendo la leucina con l'acetato di rame in soluzione ha secondo le analisi degli autori la formola  $7(C_6H_{13}NO_2),4CuO;$  quello di Kosmass è  $2(C_6H_{13}NO_2),CuO$ .

H. RITTHAUSEN E U. KREUSLER — Sulla diffusione dell'acido aspartico e del glutanico fra i prodotti di decomposizione delle sostanze proteiche, p. 314.

a. Sostanze proteiche vegetali. Gli autori hanno esaminato un numero considerevole di tali sostanze, ed hanno trovato che per l'ebollizione con acido solforico diluito, oltre alla tirosina e leucina, forniscono sempre acido aspartico  $C_4H_7NO_4$  ed acido glutamico  $C_5H_9NO_4$ , però in quantità variabile per ciascuna sostanza proteica.

b. Sostanze proteiche animali. Dalle esperienze precedenti di Kreusier risultava che l'albumina, la caseina, e le corna bolliti con  $H_2SO_4$  fornivano oltre a tirosina e leucina acido aspartito, ma però punto acido glutamico, il quale sembrerebbe perciò un prodotto di scomposizione speciale delle sostanze proteiche vegetali.

A. SCHERTEL - Alterazioni chimiche nell'argento trovato ad Hildesheim, p. 317.

Negli antichi vasi d'argento trovati nel 1868 ad Hildesheim il metallo si presenta pressochè sfornito di malleabilità e tenacità, ed invece è molto fragile. La superficie esterna dei vasi è coperta d'uno strato di AgCl e sotto di questo v'ha una piccola quantità di polvere d'oro. Le analisi istituite su 3 pezzi appartenenti a 3 diversi vasi dimostrano che v'ha presenza di Cu Ag ed Au In proporzioni differenti pei 3 pezzi.

W. H. PERKIN — Sopra alcuni derivati all'antracene, p. 320. (V. Gazz. chim. ital. pag. 126).

S. M. JÖRGENSEN — Sopra gli iperjoduri degli alcaloidi, p. 328.

FLECK — Sopra un apparecchio semplice per assorbire e lavare i gas, p. 349.

Un largo tubo ad U pieno per 1/3 circa della sua capacità del liquido per l'assorbimento o pei lavaggio è chiuso da due tappi di gomma attraverso ciascun dei quali passano due tubi di vetro, uno lungo fino a pescare nel sottostante liquido e l'altrocorto, piegati all'esterno ad angolo retto. De' due tubi passanti attraverso un tappoil più lungo all'esterno comunica all'apparecchio generatore del gas, ed il più cortocomunica col tubo lungo attraversante l'altro tappo (1).

FLECK — Uso di un riflettore nelle ricerche spettrali, p. 352.

Le due fiamme, l'una che da la luce da analizzare e l'altra quella di controllo, sono poste in vicinanza dell'oculare in modo che lo sperimentatore, mentre sta osservando coll'occhio applicato a' questo, possa agevolmente operare su di quelle; invece dirimpetto il cannocchiale portante il piccolo prisma e la fessura è disposto uno specchio leggermente concavo che manda attraverso le fessure la luce della prima fiamma, e quella della seconda attraverso il piccolo prisma.

M. MERCADANTE — Notizia intorno all'azione dell'acido bromidrico sopra l'acido citrico, p. 336. (V. Gazz. chim. ital. p. 348).

A. LIEBEN B A. ROSSI - Sull'acido valerico normale, p. 248. (V. Gazz. chim. p. 239).

R. WEBER - Sopra un composto di acido sol/orico con acido nitrico, p. 366.

L'autore facendo agire dei vapori di anidride solforica sopra acido nitrico concentratissimo e privo per quanto più si può di vapori nitrosi, contenuto in un pallone raffreddato, ha ottenuto dei cristalli della formola empirica  $4SO_3$ ,  $N_2O_5$ ,  $3H_2O_5$ ; i quali relativamente alla loro composizione sono simili ai cristalli delle camere di piombo, che secondo le antecedenti analisi dell'autore corrispondono alla formola:

R. HERMANN — Ricerche sopra i composti dell'ilmenio e del niobio, come pure sulla composizione dei minerali di niobio, p. 373.

A. SAYTZEFF — Tras formazione dell'acido succinico nell'alcool biatomico corrispondente, p. 427.

L'autore per l'azione dell'amalgama di sodio sopra un miscuglio di cloruro di succinile ed acido acetico ha ottenuto un glicol butilico, che sta studiando e che è forse il vero omologo del glicol etilico.

W. STEIN — L'oltremare di cobalto : altra contribuzione per la conoscenza della formazione dei colori de' corpi, p. 428.

Una colorazione azzurra può nascere dall'azione reciproca di molecole bianche e nere intimamente mescolate, cioè dagli stessi elementi ottici che mescolati meccanicamente producono il grigio: nel grigio si vede il nero presso il bianco, nell'azzurro invece il nero circondato dal bianco. Però non è necessario ammettere che nei miscugli ancor più intimi, quali sarebbero le combinazioni chimiche, i colori in generale si compongono come nelle miscele molecolari.

(1) Con questo apparecchio si ha l'inconveniente di non potere evitare gli assorbimenti. Io ne ho costruito uno pel quale il tubo adduttore del gaz non pesca nel liquido ma termina appena al disotto del turacciolo; poi vi é un lungo tubo che mette in congiungimento i due rami del tubo ad U e pesca da tutti due i lati nel liquido in esso contenuto: con questa disposizione appena la corrente gassosa è messa in movimento deprime la colonna liquida nel primo ramo del tubo ad U sino a che resta libera l'estremità del tubo adduttore, attraverso il quale il gaz passa quindi per venire a gorgogliare nel liquido dell'altro ramo del tubo U; in caso di assorbimento, essendo la disposizione dell'apparechio completamente simmetrica, non avviene altro che un invertimento nel modo di agire, senza pericolo che il liquido venga assorbito; un apparecchio così disposto può essere limpiegato nei laboratorj con vantaggio in molti casi per lavare, seccare o assorbire gaz.

E. PATERNÒ.

548

In appoggio di questa proporzione l'A. pubblica i risultati di analisi istituite su di un pezzo d'oltremare di cobalto: trcvò ch'esso conteneva un miscuglio di 4 p. d'ossido nero (4CoO)Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una p. di ossido verde-oliva CoO. Se questi due ossidi vi fossero chimicamente combinati fra loro e i loro colori insieme si componessero dovrebbe risultarne una tinta verde-azzurra. Aggiunge insieme un' esperienza di Simon che ottenne oltremare azzurro arroventando un miscuglio di allumina pura con ossido cobaltico nero del commercio.

Opina per tanto che i due ossidi di cobalto dell'oltremare costituiscono una miscela molecolare.

A. GBUTHER - Sull'acido etildiacetico ed alcuni suoi derivati, p. 431.

1. Miglior modo di preparazione dell'acido etildiacetico. Come è noto Geuther ha dato il nome di acido etildiacetico all'etere etilico di un acido acetonico della formola CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.COOH che si produce nell'azione del sodio sull'acetato etilico. Nella preparazione di tale composto bisogna curare di operare in presenza di un eccesso di etere acetico, in modo che tutto il sodio adoperato vi si sciolga a bassa temperatura; con 4 libre di acetato etilico e gr. 60 di sodio si ottengono gr. 465 di acido etildiacetico.

2. Azione del percloruro di fosforo. Il prodotto dell'azione di questo reattivo sull'acido etildiacetico può dividersi in tre porzioni distinte, per la distillazione con vapore d'acqua; la prima è un olio limpido trasportato dal vapore molto facilmente e che non si solidifica pel raffreddamento; la seconda una sostanza cristallizzabile, anch'essa facilmente volatile col vapore; e la terza infine il residuo difficilmente trasportato dal vapore.

Gli ultimi due prodotti sono due acidi clorurati  $C_4H_5ClO_2$  isomeri fra di loro di cui l'autore chiama il primo acido monocloroquartenilico e l'altro acido monoclorotetracrilico; il prodotto oleoso è un miscuglio degli eteri etilici di questi due acidi e passa alla distillazione dopo essere stato seccato sul cloruro di calcio da 153 a 200°.

L'acido monocloroquartenilico ed i suoi sali erano già stati descritti da O. Frölich sotto il nome di acido monoclorocrotonico (Jenaische Zeitscrift, 5;82): esso si fonde a 59°,5; l'etere etilico bolle a 161°,4. Riducendo con l'amalgama di sodio cloroj della una soluzione satura del sale sodico di quest'acido, si ottiene un altro acido senza formola C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O, che l'autore chiama acido quartenilico; esso è un liquido oleoso che distilla a 171,9° e non si solidifica a - 15°; il suo peso specifico a 25° è = 1,018.\*

Il suo etere etilico è un liquido bollente a 136º della densità a 19º di 0,927. Ne sono stati esaminati diversi sali.

Il sale potassico di quest'acido fuso con la potassa fornisce solamente acetato.

L'altro acido clorurato della formola  $C_4H_5ClO_2$  cioè il monoclorotetracrilico, si presenta in aghi monoclini fusibili a 94°, e distilla scomponendosi parzialmente fra 206 e 211°: il suo etere etilico bolle a 184° e possiede a 16°,5 la densità di 1,111; l'autore ne ha esaminato diversi sali. Esso ridotto con l'idrogeno sviluppato dall'amalgama di sodio dà un acido isomero al quartenilico, che l'autore chiama acido tetracrilico ed il quale è identico all'acido crotonico solido : l'autore ne ha trovato il punto di fusione a 79°,5.

Trattando con la potassa l'etere etilico dell'acido monoclorotetracrilico, esso viene scomposto e invece di formarsi il sale potassico di quest'acido si produce quello di un acido della formola  $C_4H_4O_2$  che l'autore chiama *acido tetrolico* (Tetrolsäure); quest'acido cristallizza dalla sua soluzione acquosa in tavole romboidali; si fonde a 76°,5 e bolle a 203°.

3. Sull'amide etildiacetica e sull'azione dell'ammoniaca a caldo sull'etere etildiacetico. Nell'azione dell'ammoniaca a freddo sull'etere etildiacetico si producono quasi in quantità eguali una amide solubile nell'acqua  $C_6H_{11}NO_2$  formata per introduzione di una molecola di AzH<sub>3</sub> ed eliminazione di una molecola di alcool, ed una amide insolubile nell'acqua  $C_5H_{15}NO_2$  formata per addizione di AzH<sub>3</sub> ed eliminazione di H<sub>2</sub>O,

- 70

## 550

che possono considerarsi la prima come l'amide dell'acido etildiacetico e la seconda come l'amide dell'acido dietildiacetico, perchè scaldata in tubi chiusi con acido cloridrico si scompone in cloruro ammonico ed etere etildiacetico bollente fra 175 e 196°, questa stessa amide insolubile per l'azione dell'acqua a 130° in tubi chiusi si trasforma nell'altra amide solubile cioè nella amide dell'acido etildiacetico per la seguente equazione:  $C_8H_{15}NO_2+OH_2=C_6H_{11}NO_2+C_2H_6O$ , fornendo nello stesso tempo del carbonato ammonico e dell'etilacetone prodottosi per la scomposizione ulteriore dell'etildiacetamide  $C_6H_{11}NO_2+H_2O=C_5H_{10}O+CO_2+NH_3$ .

Infine l'etere etildiacetico scaldato in tubi chiusi a 100 120° con 4 a 5 volte di ammoniaca acquosa fornisce etilacetone e etere ditietildiacetico  $C_{10}H_{18}O_3$  di Frankland e Duppa bollente a 210-212°.

A. Rossi — Sulla sintesi dell'alcool propilico per mezzo dell'alcool etilico, p. 455. (V. Gazz. chim. p. 230).

A. LIEBEN & A. ROSSI — Sull'alcoòl amilico e sull'acido caproico normali, p. 439. (V. Gazz. chim. p. 459).

KOBELL — Comunicazioni chimiche-mineralogiche, p. 465.

TH. SCHEERER — Alcune osservazioni nell'analisi di diverse sorta di stagno presentantesi in commercio, p. 472.

1. Il cloro non perfettamente secco agendo sullo stagno leggermente scaldato produce anche un po' di cloruro idrato che sciolto in molt'acqua si trasforma in metacloruro e questo trattato con H<sub>2</sub>S dà precipitato giallo-bruno di metalsolfuro.

Il metacloruro non si forma se v'ha eccesso d'acido libero, o se l'acqua è troppo scarsa.

**2.** L'ossido ed il metaossido idrato di stagno agitati con acqua attraverso la quale passa  $H_2S$  si trasformano a poco a poco rispettivamente in solfuro giallo e meta-solfuro giallo bruno.

3. Sciolto un po' di stagno del commercio in acqua regia, diluita la soluzione con molt'acqua e fattavi passare una corrente di  $H_2S$ , insieme col solfuro giallo di stagno formasi anche un po' d'un precipitato giallo-rosso, la quantità del quale è tanto maggiore quanto è più impuro lo stagno adoperato.

4. L'analisi del metasolfuro di stagno se essiccato a freddo sull'acido solforico conduce alla formula  $SnS_2+2H_2O$ , ed invece alla  $SnS_2+H_2O$  se essiccato a 140°.

TH. SCHEBRER — Nuovo modo di separare la magnesia dalla potassa e soda, p. 476.

Svaporata sin quasi a secchezza la soluzione cloridrica di Mg K Na, che può contenere anche sali ammonici, vi si frammischia ossalato ammonico, si scalda fino a secchezza completa indi si arroventa leggermente. La massa così ottenuta si fa bollire con acqua e poi si filtra: tutta la magnesia resta sul filtro allo stato di carbonato.

Questo metodo non è applicabile se la soluzione primitiva contiene acido solforico.

H. FRESENIUS - Sull'acido rosolico, p. 477.

L'acido rosolico sia preparato col fenol, l'acido ossalico e l'acido solforico, sia preparato trattando la soluzione di fucsina con nitrato potassico e scomponendo il diazocomposto che se ne ottiene con HCl e H<sub>2</sub>O, cristallizza dall'alcool in lunghi aghi come le barbe di penna, e dall'acido acetico in prismi romboidali rossi con riflesso verde oscuro; si fonde a 456°. L'acido rosolico fuso con un eccesso di potassa sembra trasformarsi in acido leucorosolico; con l'acido nitrico forma prodotti di sostituzione fra i quali uno cristallizzato; col bromo e il jodio da pure prodotti di sostituzione. Distillato con la limatura di zinco dà una sostanza che sembra difenile.

C. W. HASENBACH - Studj sugli acidi iponitrico e nitroso, p. 4 (Vol. IV).

E. DRECHSEL - Sopra composti del solfo, p. 20.

L'autore ha fatto alcune sperienze dirette a conoscere la costituzione del pentasolfuro potassico  $K_2S_5$ ; questo composto è stato da lui preparato per via secca fondendo prima del carbonato potassico in una corrente di  $H_2S$  e poi aggiungendovi dello zolfo nel rapporto di  $S_4$  per una mol. del carbonato, e per via umida saturando con  $H_2S$  una soluzione concentrata di potassa e facendola poi bollire con un eccesso di zolfo. Fondendo il pentasolfuro potassico secco in una corrente di vapore d'acqua ha luogo la seguente scomposizione  $K_{9S_{2}}+4H_{9}O=K_{9}S_{4}+4H_{9}S_{5}$ .

Una soluzione di pentasolfuro bollita per molto tempo mentre vi si fa passare una corrente di idrogeno, si scompone formando acido iposolforoso per l'eguazione

$$K_{2}S_{5}+3H_{2}O=K_{2}S_{2}O_{3}+3H_{2}S$$

► I sali di stricnina danno un precipitato giallo cristallino colla soluzione acquosa o alcoolica del pentasolfuro.

Il solfuro d'idrogeno separato da una soluzione acquosa di pentasolfuro di potassio, è insolubile in acqua, alcool, etere, benzina e cloroformio; si scompone facilmente colla nitrobenzina e l'anilina; con la potassa si separa zolfo e si forma un poco di pentasolfuro; con una soluzione alcoolica di solfidrato potassico si scompone secondo l'equazione  $2KHS+H_2S_5=K_2S_5+2H_2S_5$ .

L'autore ha pure osservato che il pentasolfuro si scompone con separazione di zolfo non solo cogli ossiacidi e gl'idracidi, ma ancora coi solfuri acidi, come il solfuro di carbonio e il pentasolfuro di antimonio, per lo che deduce che il pentosolfuro potassico sia una specie di solfo-sale nel quale il gruppo  $S_4$  la fa da solfacido.

A. LIEBEN E A. ROSSI-Trasformazione dell'acido formico in alcool metilico, p. 34. (V. Gazz. chim. ital, p. 164).

S. CANNIZZARO - Sulla monobenzileurea, p. 32. (V. Gazz. chim. p. 44).

M. P. GUYOT - Sopra il jodocromato potassico, p. 33.

Trattando il cromato potassico con acido jodidrico si ottiene un sale della formola  $CrO_2$  { $OK \\ J$  in cristalli rosso-granato; nell'acqua si scompone; scaldato con HJ svi-

Luppa jodio e lascia un miscuglio di joduro potassico e sesquijoduro di cromo. (Comptes rendus 1871, t. 73, p. 46).

### COMUNICAZIONI DEL LABORATORIO CHIMICO DI LIPSIA

I-FR. PFANKUCH - Nuovo modo di formazione d'idrocarburi, p. 35.

L'autore aveva precedentemente mostrato che scaldando benzoato con formiato potassico si forma carbonato e difenile: ora sottoponendo alla distillazione in modo analogo del fenato con acetato potassico ha potuto ottenere del toluene ma in piccola quantità; ha ottenuto inoltre etilbenzina per l'azione del benzoato con l'alcoolato potassico. Fenato e succinato potassico danno toluene ed una sostanza solida; ossalato e fenato danno difenile.

L'autore inoltre scaldando benzoato baritico con solfo ha ottenuto benzina e un miscuglio di almeno due sostanze cristallizzate, di cui la più abbondante è tolane formatosi per la seguente equazione molto semplice :

## $(C_6H_5COO)_2Ba+S=(SO_2)O_2Ba+(C_7H_5)_2$

II-FR. PFANKUCH - Sul solfoformio ed il cianoformio, p. 38.

Scaldando zolfo con cloroformio in tubi chiusi si ottiene una sostanza che può ottenersi cristallizzata dal solfuro di carbonio in bei cristalli appena colorati in giallo della formola  $C_2H_2S_3$  del solfoformio.

Inoltre scaldando jodoformio con cianuro mercurico la sostanza solida che si ottiene è un sale doppio di cianoformio con joduro mercurico della formola

## [CH(CN)3]2[HgJ2]2

III-M. MULLER - Sui solfuri di etile, p. 89.



Scaldando mercaptane con zolfo in tubi chiusi a 150° ha luogo la seguente reazione:

$$2 \stackrel{C_{2}H_{5}}{H} S + S = \stackrel{C_{2}H_{5}}{C_{2}H_{5}} S_{2} + H_{2}S$$

Il bisolfuro di etile scaldato ancora con zolfo dà un olio pesante che non può distillarsi da solo, ma che è volatile col vapor d'acqua ed è trisolfuro di etile; quest'ultimo ossidato con acido nitrico fornisce acido etilsolfonico.

IV-ERNST VON MEYER - Sui gas racchiusi nel carbon fossile, p. 42.

L'autore pone dei pezzi di carbone dentro un pallone pieno d'acqua bollita da recente e comunicante con un bagno e raccoglie i gaz che si svolgono quando l'acqua del pallone vien portata all'ebollizione. L'analisi di due porzioni di gaz fornito da un carbone pesante che era stato per più mesi esposto all'aria ha dato

·	I	11
Acido carbonico	<b>1</b> 6,9	22,4
Gaz delle paludi	20,4	<b>22,</b> 3
Azoto	53,3	48,0
Ossigeno	4,7	4,1
ldrocarburi pesanti assorbibili dall'acido solforico fi	umante 7,7	3,2
	100,0	400,0

V-W. ZORN - Azione dell'idracidi sugli alcaloidi della china, p. 44.

Scaldando solfato di cinconina con HCl concentrato a 140-150° si ottengono cristalli insolubili negli acidi, i quali dopo essere stati riscristallizzati non contengono più acido solforico e non sono dotati di fluorescenza; questi cristalli contengon cloro, per due terzi eliminabile allo stato di AgCl per l'azione del nitrato di argento: le aque madri da cui si separano i cristalli precedenti contengono una sostanza diversa anche priva di acido solforico. Queste due sostanze trattate nella loro soluzione con Zn e HCl forniscono una base cristallizzabile e solubile nell'alcool.

Il solfato di chinina trattato dello stesso modo dà pure una sostanza simile, ma più solubile.

Il solfato di cinconina con HJ da una grande quantità di sostanza resinosa nera oltre ad una sostanza oleosa che in parte è trasportata dal vapor d'acqua.

L'autore continuerà lo studio di questi corpi.

VI-TH. KEMPF E H. KOLBE - Prodotti dell'elettrolisi dell'acetato potassico, p. 46.

Nell'elettrolisi dell'acetato potassico in soluzione concentrata oltre al dimetile e all'anidride carbonica si ottiene dell'etilene ed un liquido volatile che è un miscuglio di acetato, formiato e carbonato metilico.

VII-E. CARSTAJEN E A. SCHERTEL – Azione del joduro di etilene sull'acetiluro di rame, p. 47.

Scaldando a 83-95° in tubi chiusi ed in presenza di etere, si sviluppano gas, e la soluzione eterea per lo svaporamento lascia deporre una sostanza in prismi gialli, che si scompone pel riscaldamento e contiene jodio.

VIII. E. CARSTANJEN B A. SCHERTEL — Esperienze per produrre un cianuro di carbonile,  $CO(CN)_2$ , p. 49.

Tale composto non si forma nè scaldando cianuro di mercurio in una corrente di CO, ne esponendo al sole un miscuglio di CO e cianogeno.

IX-CARSTANJEN B.SCHERTEL - Ossidazione dell'acido a na/tilcarbonico, p. 49.

Ossidando l'acido naftilcarbonico preparato col metodo di Merz e Weith, col permanganato potassico, e aggiungendo quindi HCl alla soluzione si precipita una piccola quantità di un acido che forse è l'acido stesso inalterato; mentre la soluziene cloridrica svaporata a secchezza e trattata con etere, abbandona a questo solvente un acido sciropposo, che dà un abbondante precipitato con l'acetato di piombo; questo precipitato scomposto con  $H_3S$  fornisce ora un acido solubile nell'acqua e cristallizzato in fini aghi.

L'acido naftilcarbonico dovrebbe dare per ossidazione un acido tricarbonico, che secondo la teoria di Kekulé dovrebbe essere uno dei tre: trimesinico, trimellitico od emimellitco.

X-CARSTANJEN E SCHERTEL — Sintesi per mezzo dell'acido formico nascente, p. 51. Facendo passare una corrente rapida di etilene sopra una soluzione bollente di CyK e KOH, neutralizzando il liquido con acido solforico e distillando, il distillato, oltre all'acido formico sembra contenere acido propionico in piccola quantità formatosi per l'equazione  $C_2H_4$ -H.COOH= $C_2H_5$ .COOH. Lo stesso risultato si ottiene facendo passare etilene sopra un miscuglio di glicerina ed acido ossalico scaldato a 110-120° XI-L. GLUTZ E E. FISCHER — Sul cloroacetone ed il cianoacetone, p. 52.

Per l'azione limitata del cloro secco sull'acetone si ottiene principalmente monocloroacetone bollente a 419-120°, identico a quello ottenuto elettrolicamente; il monocloroacetone con KJ si trasforma in jodoacetone liquido non volatile.

Il bicloroacetone si produce nelle condizioni accennate da Fittig, esso bolle a **119-120°** come il monocloroacetone; ma se ne distingue perchè mischiato con una soluzione acquosa di cianuro potassico vi si combina dando una massa, dalla quale per cristallizzazione dall'acqua può ottenersi un composto già ottenuto da Mulder (Zeitscrift Chem. [2] 4,51), e che ha la composizione  $C_7H_9Cl_4O_2N$  secondo gli autori.

Gli autori hanno ottenuto un altro bicloroacetone ossidando col miscuglio cromico la dicloridrina bollente a 174°: esso bolle a 170-171°; la sua costituzione, poichè la dicloridrina ha la formola  $CH_2CI.CH.OHCH_2CI$ , deve essere  $CH_2CI.CO.CH_2CI$ : quindi il bicloroacetone bollente a 120° sarebbe  $CHCl_2.CO.CH_3$ .

Il nuovo bicloroacetone non dà il composto solido colla soluzione acquosa di cianuro potassico; ma se sopra il CyK solido si versa una soluzione eterea di questo bicloroacetone, si ottiene per lo svaporamento dell'etere una sostanza delle composizioni C7HgCl4O2N isomerica con quella fornita dall'altro bicloroacetone, e che se ne distingue per l'insolubilità coll'acqua.

XII. W. WOLTERS - Sul cloruro di etile monoclorurato, p. 57.

L'autore ha fatto alcune esperienze col cloruro di etilidene preparato per l'azione del cloro sul cloruro di etile, e le quali però sono ancora molto incomplete.

XIII-J. HEINTZE - Sopra alcuni composti del cromo, p. 59.

Per l'azione dell'ammoniaca secca sul bicromato potassico polverizzato si ottiene un sale della formola  $Cr_3O_6(OK)_2$ .

Gettando del clorocromato potassico nell'etere puro ed assoluto mentre vi passa ammoniaca si forma per la sostituzione del cloro *amidocromatc potassico*, che cristallizza dall'acqua in prismi rosso-granato.

XIV-A. WEDDIGE - Azione del solfidrato potassico sul cloruro di benzoile, p. 59.

Si produce una sostanza indifferente che cristallizza in aghi rossi pallidi, che sembra il solfuro di benzoile di Liebig e Wöhler.

XV-KOCH B H. KOLBE - Nuovi derivati dei cloruri di carbonio, p. 60.

Il composto  $C_2Cl_4(NO_2)_2$  ottenuto da Kolbe per l'azione dell'acido iponitrico sul  $C_2Cl_4$ , per l'azione della potassa alcoolica fornisce insieme a cloruro potassico un sale cristallizzato in lunghi prismi della composizione  $CCl_3(OK)(NO_2)_2$ .

Il sesquicloruro di carbonio trattato con la potassa alcoolica dà pure un sale cristallizzato in aghi che è forse CCl<sub>3</sub>.CCl<sub>2</sub>OK.

A. CLAUS – Sulla scomposizione del glucoso con l'ossido di rame in soluzione alcalina, p. 63. G. PISATI E E. PATERNÒ.

## Annalen der Chemie und Pharmacie

## t. CLVIII, fasc. di giugno 1871

C. GRAEBE E H. CARO - Sull'acridina, p. 265.

Nella parte del catrame, che distilla tra 300° e 360° e che serve all'estrazione dell'antracene, trovasi piccola quantità di un corpo basico, caratterizzato da una azione irritante sulla epidermide e sulle mucose e perciò detto acridina. Trattando l'antracene grezzo (che non ha ancora subito l'azione dei solventi) con acido solforico diluito ed aggiungendo del bicromato potassico alla soluzione si ottiene un precipitato il quale viene estratto con acqua bollente. Al raffreddamento del liquido filtrato depongonsi cristalli aranciati di cromato d'acridina. L'ammoniaca ne mette in libertà l'acridina, che viene poscia depurata, sia facendola cristallizzare dall'acqua bollente, sia sciogliendola nell'acido cloridrico e scomponendo il cloridrate nuovamente con ammoniaca.

L'acridina,  $C_{24}H_{15}N_2$ , cristallizza in prismi del sistema rombico, è incolora, fonde a 107°, somincia a sublimare verso 100° e distilla a circa 360°; poco solubile nell'aqua calda, meno ancora in quella fredda, si scioglie facilmente nell'alcooi, etere, solfuro di carbonio e carburi d'idrogeno; possiede debole reazione alcalina ed un odore particolare, L'acridina è un composto assai stabile; scaldato sopra 200° con acido solforico dà dei solfacidi; la potassa caustica non l'attacca nemmeno a 280°, lo stesso vale dell'acido cloridrico, della polvere di zinco rovente e calce sodata; anche gli agenti ossidanti non l'attaccano che difficilmente. Il joduro d' etile non si sostituisce l'etile per l'idrogeno, ma vi si combina. I sali d'acridina sono gialli e cristallizzano bene; la loro soluzione acquosa si scompone facilmente. L'autore ne descrive i seguenti:

L'autore menziona ancora il nitrato e due composti, che l'acridina da col joduro d'etile,  $C_{24}H_{18}N_{2.}C_{2}H_{5}J$  e  $C_{24}H_{18}N_{2.}C_{2}H_{5}J$ .

Riscaldando l'acridina con acido nitrico della densità 1.45 ottengonsi simultaneamente l' $\alpha$  binitroacridina, che fonde a 214°, la  $\beta$  binitroacridina fondente 154° e la tetranitroacridina, la quale non è più capace di combinarsi con acidi, mentre i due composti prima menzionati possiedono ancora carattere basico.

L'amalgama di sodio agisce facilmente tanto sulla soluzione acquosa, quanto su quella alcoolica dell'acridina producendo l'idroacridina  $C_{24}H_{20}N_2$  ed un altro composto a quanto pare, più ricco d' idrogeno (forse  $C_{24}H_{22}N_2$ ) detto idroacridina insolubile; ambedue questi composti sono insolubili nell'acqua e non si combinano cogli acidi, ma il primo si scioglie nell'alcool caldo, mentre it secondo vi è insolubile. L' idroacridina cristallizza bene, fonde a 169°, e riscaldata a temperatura elevata si trasforma più o meno in acridina. La medesima trasformazione si compie pure per l'azione dell'acido solforico o dell'acido jodidrico a caldo, oppure per l'azione ossidante d'un miscuglio di bicromato potassico ed acido solforico. Trattata con amalgama di sodio in soluzione alcoolica bollente l'idroacridina si trasforma nella sopramentovata idroacridina insolubile.

C. GRAEBE E E. BORGMANN — Sull' eugenole e sull'acido bimetossibenzoico, p. 282. L'etero metilico dell'eugenole, preparato per l'azione del joduro di metile sull'eugenole sodato, bolle a 237-239° e fornisce all'ossidazione col bicromanto potassico ed acido acetico glaciale dell'acido bimetossibenzoico,  $C_6H_3(OCH_3)_2CO_2H$ , corpo cristallino molto simile in apparenza all'acido anisico, poco solubile nell'acqua fredda, più a caldo, e facilmente solubile nell'alcool ed etere, fonde a 479-480°.

Il sale d'argento  $C_6H_3(OCH_3)_2CO_2Ag$  cristallizza in aghi più solubile nell'acqua a caldo che a freddo.

L'etere etilico dell'eugenole, il quale bolle a 251°, dà all'ossidazione un acido simile al bimetossibenzoico. Sottomettendo direttamente l'eugenole all'ossidazione si ottiene una massa non cristallizzabile, dalla quale non si potè ricavare specie chimica definita. Gli autori vedono nelle esperienze citate una nuova conferma della

formola proposta da Erlenmeyer per l'eugenole  $C_6H_3$   $C_2H_4$ 

C. GRAEBE - Sul pirene, p. 285.

Spingendo la distillazione del catrame finchè rimanga un residuo di coke, si ricava dall'ultima frazione, che distilla, un miscuglio di carburi d' idrogeno solidi, il cui punto di fusione medio si trova a circa 450° e che bolle sopra 360°. Trattando questo miscuglio con solfuro di carbonio una parte vi si scioglie, mentre una altra (il crisene, v. la memonia seguente di Liebermann) rimane insolubile. La parte solubile è costituita da un miscuglio di vari carburi d'idrogeno, i quali fondono da sotto 100° fin sopra 200°. Sciogliendoli nell'alcoole ed aggiungendovi una soluzione alcoolica d'acido picrico, si ottiene un precipitato rosso cristallino d'un picrato, il quale scomposto con ammoniaca fornisce un carburo d'idrogeno ben definito, il pirene,  $C_{16}H_{10}$ . (Il nome pirene è stato dato prima da Laurent a un carburo d'idrogeno  $C_{15}H_{12}$ ; intanto l'autore crede che il corpo scoperto da Laurent non era altro che il qui descritto  $C_{16}H_{10}$  in istato impuro).

Il pirene, un corpo cristallino simile all'antracene, fonde a  $442^{\circ}$ , bolle a una temperatura notevolmente superiore a 360°, si scioglie poco nell'alcool a freddo, facilmente nell'alcool caldo, nell'etere, benzole o solfuro di carbonio. Il carattere più spiccante del pirene e che permette di distinguerlo da altri carburi d'idrogeno è la sua facoltà di dare coll'acido picrico un composto formato di aghi rossi:  $C_{16}H_{10}+C_{6}H_{2}(NO_{2})_{3}OH$ , poco solubile nell'alcool freddo, che lentamente si scompone per l'azione dell'acqua calda, rapidamente per quella degli alcali o dell'ammoniaca rigenerando i suoi componenti. Il pirene rassomiglia del resto alla naftalina ed all'antracene per le sue proprietà chimiche. Non si riesce a trasformarlo in un acido per l'ossidazione; l'acido nitrico non dà altro che nitroderivati, l'acido cromico dà un chinone. L'acido solforico produce dei solfoacidi.

Secondo la concentrazione dell'acido nitrico, che agisce sul pirene e secondo la durata dell'azione, si ottiene il nitropirene  $C_{16}H_9.NO_2$ , il binitropirene  $C_{16}H_8(NO_2)_2$  o il tetranitropirene  $C_{16}H_6(NO_2)_4$ .

Il bromo agendo sotto forma di vapori sul pirene solido lo trasforma in bibromuro di bibromopirene  $C_{16}H_8Br_3,Br_2$ ; agendo invece in istato liquido sulla soluzione di pirene nel solfuro di carbonio produce il tribromopirene  $C_{16}H_7Br_3$ .

L'ossidazione del pirene si compie meno agevolmente di quella dell'antracene.

Il bicromato potassico non agisce sulla soluzione del pirene nell'acido acetico glaciale; conviene invece di esso adoperare l'acido cromico solido, che si introduce nella soluzione calda. Il prodotto è il piren-chinone  $C_{16}H_{18}(O_2)''$ , che si può ottenere in cristalli rossi da una soluzione nell'acido acetico glaciale; l'acido solforico lo scioglie a freddo con color bruno: la polvere di zinco rovente lo riduce a pirene; bollito con polvere di zinco e potassa caustica si scioglie con color rosso, ma si separa di nuovo dalla soluzione per l'esposizione all'aria.

L'amalgama di sodio non agisce sul pirene in soluzione alcoolica, ma scaldato con acido jodidrico a 450-200° il pirene si combina coll'idrogeno e forma vari idruri, dei quali mediante la cristallizzazione dall'alcool si potè isolare l'essa-idruro di pirene  $C_{16}H_{16}$ , che fonde a 127°. Esso non dà composto coll'acido picrico; si trasforma in pirene, quando i suoi vapori passano attraverso un tubo rovente.

L'autore considera il pirene da fenilen-naftalina  $C_{10}H_6(C_6H_4)$ .

C. LIEBERMANN - Sul crisene, p. 299.

Si è detto nel sunto precedente della memoria di Graebe, come si ricava il crisene dall'ultima frazione della distillazione del catrame. Per quanto si ponga cura a spremere e lavare questo corpo, pure ritiene pertinacemente un colore giallo, dal quale si riesce a liberarlo solo con mezzi chimici, per es. coll'azione dell'acido jodidrico a 240° o per quella dell'alcool acidulato con acido nitrico. Il crisene giallo fonde a 246-248, quello bianco a 250°; esso corrisponde alla formola  $C_{18}H_{12}$  ed è identico col crisene descritto da Williams, da Galtetty, da Robiquet e Colin, da Pelletier e Walter, da Laurent e da Berthelot. Solo il crisene sintetico, ottenuto da Berthelot facendo passare i vapori di benzòle attreverso tubi roventi, pare essere una sostanza diversa perchè fonde a 200°.

Il crisene è tra i carburi d'idrogeno conosciuti il meno solubile nei vari solventi.

L'acido solforico lo scioglie a caldo formando dei solfoacidi. L'acido picrico vi si combina formando degli aghi aranciati  $C_{18}H_{12}+C_6H_2(NO_2)_3OH$ , i quali coll'alcool freddo si scompongono, mentre resistono all'azione d'una soluzione soprasatura d'acido picrico nell'alcoole.

Facendo bollire il crisene giallo con alcool ed un poco d'acido nitrico, si ottiene del nitrocrisene  $C_{18}H_{11}NO_2$ , che va in soluzione, e del crisene bianco poco solubile. L'acido nitrico fumante agendo sul crisene produce  $C_{18}H_8(NO_2)_4$ .

Il bromo dà dei prodotti di sostituzione; che cristallizzano dal benzole in magnifici aghi bianchi e che paiono essere un iniscuglio di  $C_{18}H_{10}Br_2$  e  $C_{18}H_9Br_3$ .

L'acido cromico ossida il crisene in presenza dell'acido acetico glaciale come solvente e lo trasforma in crisochinone  $C_{18}H_{10}O_2$ , ehe cristallizza dal benzole in aghi aranciati. Continuando l'ossidazione formasi una sostanza gialla e come prodotto finale dell'acido ftalico. Il crisochinone è molto più solubile nell'alcool, benzole o acido acetico del crisene, fonde a circa 220°, si scioglie nell'acido solforico a freddo con bel color cianeo e ne viene precipitato inalterato dall'acqua; a caldo l'acido solforico vi agisce colorandosi in rosso e formando solfoacidì. Il permanganato potassico lo trasforma in acido ftalico. Scaldato al rosso con polvere di zinco il crisochinone viene ridetto a crisene. Bollendolo con polvere di zinco e potassa si forma una soluzione gialla, dalla quale gli acidi precipitano il crisochinone, che facilmente di nuovo si trasforma in crisochinone. Il PCI<sub>5</sub> agisce sul crisochinone prima come agente clorurante, in seguito toglie anche l'ossigeno rimpiazzandolo col cloro. L'autore ottenne  $C_{18}H_8CI_2O_2$  e  $C_{18}H_2CI_{10}$ . L'acido nitrico fumante produce del  $C_{15}H_6(NO_2)_4O_3$ .

La costituzione chimica del crisene è certo simile a quella della naftalina e dell'antracene; forse la si potrebbe esprimere giustaponendo 3 anelli henzolici con eliminazione di 6H.

W. H. PBRKIN-Sull'alizarina artificiale p. 315 (Journ. of the chem. society [2] VIII, 133).

L'autore ha sottomesso l'alizarina artificiale, preparata, per mezzo dell'antracene, e quella estratta dalla robbia ad una accurata comparazione, senza poter trovarvi una qualsiasi differenza. Riguardo alla questione se l'alizarina artificiale possa sostituire la robbia si è fatto valere qualche volta, che i colori prodotti colla robbia non siano colori d'alizarina pura ma che vi intervengono anche altre materie coloranti. Or l'autore trova pienamente confermata l'indicazione di Schunk, cioè essere il risultato finale della tintura colla robbia la combinazione dell'alizarina coi mordenti; egli non ha potuto trovare purpurina sulle stoffe tinte colla robbia. Una figura che accompagna la memoria, a p. 319 mostra gli spettri d'assorbimento dell'alizarina, della purpurina e dell'acide antrachinonsolforico.

W. H. PERKIN — Sopra alcuni derivati dell'antracene, p. 319 (Jorn. of the chem. Society [3] 1X, 13) (V. Gazz. chim. ital. p. 126).

#### 1. MAYRHOFER — Azione dell'acido cloridrico sull'acido arsenico, p. 326.

3

L'autore si è proposto particolarmente di esaminare i metodi per depurare l'acido cloridrico dell'arsenico, che certe volte vi si trova. Quando l'acido cloridrico lo contiene sotto forma d'acido arsenioso, la distillazione non basta in generale per procurarsi dell'acido puro. La maggior parte dell'arsenico passa bensì nella prima frazione che distilla, ma anche le frazioni seguenti ne contengono sempre. Se si digerisce l'acido cloridrico a 4,09-1,4, prima di distillarlo, con un poco di perossido di manganese o se lo si tratta con cloro, quasi tutto l'arsenico rimane nel residuo della distillazione; pur tuttavia si ritrovano tracce d'arsenico in tutte le frazioni dell'acido distillato. Ciò proviene dall'azione riducente, che l'acido cloridrico esercita sull'acido arsenico e quest'azione è tanto più energica quanto più concentrato é l'acido. Diffatti distillando dell'acido cloridrico a 4,04 sull'acido arsenico, la prima parte che passa è scevra d'arsenico; coll'acido a 4,4 passano tracce d'arsenico, finalmente coll'acido fumante distillano quantità considerevoli d'arsenico ed anche a freddo l'acido arsenico ne viene scomposto.

L'acido cloridrico gassoso e secco attacca l'anidride arsenica a temperatura ordinaria e persino a  $-20^{\circ}$  e la trasforma lentamente ma completamente in AsCl<sub>3</sub> con sylluppo di cloro. Nè in questo caso, nè per l'azione del cloro sul AsCl<sub>3</sub> a  $-20^{\circ}$ , non si è mai potuto ottenere il pentacloruro d'arsenico.

Il metodo di Bettendorf di precipitare l'arsenico dall'acido cloridrico per mezzo del protocloruro di stagno dà un buon risultato per dell'acido concentratissimo. Dall'acido diluito si può eliminare l'arsenico per un prolungato trattamento con H<sub>2</sub>S.

K. KRAUT — Scomposizione del Iricloruro di fosforo per l'azione dell'acqua, p. 332.

Spesso si osserva un deposito di fosforo per il contatto dell'aria umida coi vapori di PCl<sub>3</sub> o nella distillazione d'un PCl<sub>3</sub> conservato in bocce mal chiuse. Ciò proviene secondo l'autore dell'az one dell'acqua o piuttosto dell'acido fosforoso sul PCl<sub>3</sub>. Solo l'acqua ghiacciata scioglie completamente il cloruro, che gocciola dentro mentre si agita, senza precipitare del fosforo; l'acqua bollente invece reagisce energicamente e con sviluppo di luce sopra ogni goccia di PCl<sub>3</sub>, che cade dentro; e ne precipita del fosforo amorfo. Parimente si separa del fosforo, quando si distilla PCl<sub>3</sub> con poca aqua ossia con acido fosforoso; nello stesso tempo si forma dell'acido fosforico ordinario. Il PBr3 distillato con acido fosforoso si comporta come il. PCl<sub>3</sub>, soltanto pare che la reazione avvenga a temperatura più elevata.

F. BEILSTEIN E A. KUHLBERG — Determinazione del luogo chimico in alcuni derivati del toluole, p. 335.

Derivati dal dinitrotoluole. Quando si riduce parzialmente il dinitrotoluole col solfidrato d'ammoniaca, viene prima attaccato il gruppo  $NO_2$ , che sta al posto para, ed introducendo poscia col metodo di Griess Cl al posto  $H_2N$  si ottiene

 $C_6H_3(Cl)p(NO_2)mCH_3$  aghi giallastri, solubili nell'alcool bollente, che fondono a 38° e resistono all'azione ossidante d'un miscuglio di bicromato potassico ed acido solforico. Riducendo questo corpo con stagno ed acido cloridrico si forma la cloreto-luidina  $C_6H_3(Cl)p(NH_2)mCH_3$ .

Scomponendo il solfato di diazonitrotoluole con HJ si ottiene  $C_6H_3(J)p(NO_2)mCH_3$ cristalli giallastri che fondono a 60°,5-61° e bollono a circa 286° scomponendosi nello stesso tempo. Ridotto con stagno ed acido cloridrico questo corpo dà la jodotoluidina  $C_6H_3(J)p(NH_2)mCH_3$ , che cristallizza in aghi incolori e fonde a 48-49°.

Il nitrato di  $\beta$  nitrotoluidina trasformato nel diazo-composto e trattato poscia con KBr ed acqua di bromo in eccesso da un perbromuro  $C_7H_6(NO_2)N_2Br.Br_2$ , il quale scomposto con alcool fornisce  $C_6H_3(Br)p(NO_2)mCH_3$ , cristalli giallastri, che fondono a 45°. Riducendo questo corpo si prepara la bromoto uidina  $C_6H_3(Br)p(NH_2)mCH_3$ , che fonde 30°. I medesimi composti possono pure ottenersi, secondo tutte le probabilità, per mezzo del para-bromotoluole.

Derivati dalla paratoluidina. Per l'azione dell'acido nitrico a 49º B sul para-acet-

-74

toluide formasi  $C_6H_2(NO_2)_2$ .NH( $C_2H_3O$ ).CH<sub>3</sub>, che fonde a 190°.5 e bollito colla potassa ed alcool da la dinitrotoluidina  $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)pCH_3$  che cristallizza in aghi gialli e fonde a 466°.

Il nitrobromtoluole C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)o(Br)pCH<sub>3</sub>, che fonde a 32-34°, si ottiene trasformando la nitroparatoluidina nel perbromuro del diazo-composto e scomponendo poi questo col alcoole. In modo analogo, cioè trattando con HJ il solfato del diazo-composto preparato colla nitroparatoluidina si può ottenere il C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)o(J)pCH<sub>3</sub>, che fonde a 55-56°.

Derivati della metatoluidina. La meta-acetoluide con acido nitrico a 45°B. dà  $C_6H_3(NO_2)ONMH(C_2H_3O).CH_3$ , che fonde a 496-497°, e questo corpo scomposto, sia per mezzo dell'acido solforico diluito, sia per mezzo della potassa alcoolica fornisce la nitrotoluidina  $C_6H_3(NO_2)O(NH_2)mCH_3$  base assai debole, che fonde a 427-428°. Si può dimostrare, che il gruppo  $NO_2$  in questi composti si trovi al posto orto-, poicchè la detta nitrotoluidina trattata con acido nitroso ed alcool si trasforma in ortonitro-toluole, il quale all'ossidazione fornisce acido arto-nitrobenzoico. Restando così dimostrato, che nascono degli orto-derivati tanto per la sostituzione dell'idrogeno nella meta-, quanto nella para-toluidina, si potrà in avvenire far uso della toluidina grezza per la preparazione degli orto-derivati, senza che faccia d'uopo separare la meta-e la para-toluidina, che vi si trovano mescolate.

Si ottiene il meta-jodotoluole  $C_6H_4(J)mCH_3$  scomponendo co HJ il diazo-composto preparato per mezzo del nitrato di meta-toluidina. È un liquido incolore, che bolle a 204° e bollito con bicromato potassico ed acido solforico diluito non dà un acido, ma invece dà CO<sub>2</sub> ed H<sub>2</sub>O. L'acido nitrico fumante la trasforma in C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)(J)mCH<sub>3</sub>, che fonde a 103-104°.

Derivati della ortotoluidina. La orto-acettoluide con acido nitrico dà la

 $C_6H_3(NO_2)m(NH.C_2H_3O)oCH_3$ , la quale fonde a 401-102° e fornisce bollita con potassa ed alcool la nitrotoluidina  $C_6H_3(NO_2)m(NH_2)oCH_3$ , che fonde a 133-134° e dà dei sali poco stabili. Come si è indicato nelle formole il gruppo  $NO_2$  vi si trova al posto meta-. Per comprovarlo basta trasformare la detta nitrotoluidina coll'acido nitroso in nitrotoluole, il quale risulta identico col  $C_6H_4(NO_2)mCH_3$ .

Si conclude dalle esperienze citate e da quelle precedenti, che sostituendo idrogeno nel derivato acetato della para- o della meta-toluidina, la sostituzione avviene al posto orto-, e sostituendo idrogeno nel derivato dell'ortotoluidina viene rimpiazzato quella del posto meta.

Per mezzo della orto-toluidina si preparò ancora l'ortoiodotoluole  $C_6H_4(J)CH_3$ , liquido che bolle a 204° e mostra lo stesso peso specifico del meta-iodotoluole; anche esso non dà un acido all'ossidazione. Coll'acido nitrico fumante genera un prodotto nitrato.

Diammine isomere toluileniche,  $C_6H_3(NH_2)_2CH_2$ . La para-meta-toluilendiammina si ottiene per la riduzione del dinitrotoluole. La para-orto- e la meta-orto-toluilendiammina vennero preparate dagli autori riducendo con stagno ed acido cloridrico la patoluidina mitrata e la metatoluidina nitrata. Le proprietà di questi corpi si rilevano dallo specchio seguente:

	•	para-meta	para-orto	meta-orto
	Punto di fusione	<b>99</b> °	88°,5	· 80°
F	unto d'ebollizione	. <b>280°</b>	<b>2</b> 65°	<b>270°</b>
forma contiene	prismi lungni	scaglie	polverc	
	1	2H <sub>2</sub> O	1 1/2 H2O	(anidro)
<u>I</u> 8(	400 p. d'acqua	`		
	ne sciolgono	5,58 p. (a 19°,5)	n,28 p. (a 19°,5)	0,84 p. (a 11°,5)

Digitized by Google

H. WEIDEL — Nuova base ricavata dall'estratto di carne, p. 353. (V. Gazz. chim. Ital. p. 438).

1

Si prepara la nuova base, detta carnina, sciogliendo l'estrato di carne (di Liebig) nell'acqua e precipitandolo successivamente prima con barite (evitando un eccesso) poi con acetato basico di piombo. Quest' ultimo precipitato contiene sotto forma di composto piombico quasi tutta la carnina. Si riprende il precipitato spremuto con acqua bollente, la quale scioglie il composto di carnina insieme a del cloruro di piombo, ed eliminato il piombo per mezzó dell' H<sub>2</sub>S si svapora il liquido fin a un piccolo volume. Una parte della carnina suole deporsi e quella che rimane nelle aque madri si precipita col nitrato d'argento.

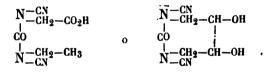
Si forma un precipitato voluminoso, miscuglio d'un composto argentico di carnina con cloruro d'argento. Coll'ammoniaca il AgCl solo si scioglie, ed il composto insolubile di carnina trattato con acqua bollente e  $H_2S$  cede la carnina all'acqua. Basta evaporare e scolorare col carbon animale per ottenere la carnina in cristalli microscopici incolori. L'estratto di carne ne contiene circa 1 p. c.

La carnina  $C_7H_8N_4O_3+H_2O$  è poco solubile nell'acqua fredda, facilmente nell'acqua bollente, insolubile nell'alcool ed etere, possiede reazione neutra ed un sapore amariccio. L'acetato neutro di piombo non la precipita, quello basico dà un precipitato floccoso, il quale però non si produce in presenza dell'acetato neutro. L'autore descrive il cloridrato  $C_7H_8N_4O_3$ ,HCl, il cloroplatinato  $C_7H_8N_4O_3$ ,HCl+PtCl<sub>4</sub> ed il composto argentico  $2C_7H_7AgN_4O_3+AgNO_3$ . L'acqua baritica non l'attacca nemmeno all'ebollizione. L'acqua di bromo produce a caldo uno sviluppo di gas e si ottengono degli aghi incolori di bromidrato di *sarchina*,  $C_5H_4N_4O$ ,HBr. L'acido nitrico scaldato colla carnina l'attacca energicamente e la trasforma in nitrato di sarchina.

L'autore menziona una reazione caratteristica della sarchina. Se la si riscalda con acqua di cloro ed una traccia d'acido nitrico finchè cessi lo sviluppo di gas e poscia si evapora a secco sul bagno maria, il residuo bianco assume un colore roseo scuro, quando vien esposto ad una atmosfera d'ammoniaca sotto una campana.

La carnina appartiene come la sarchina, la teobromina, la creatina ecc. alla classe dei composti, che si aggruppano intorno all'acido urico e l'urea.

Si potrebbe esprimere la sua costituzione colle formole:



Il prof. Brucke ha fatto alcune esperienze sull'azione fisiologica della carnina, ma non è ancora arrivato a conclusioni precise. Pare che l'azione della carnina sia poco energica e si manifesti particolarmente per delle oscillazioni nelle frequenza del polso or accelerando or rallentandolo.

In quanto ad altri componenti, oltre la carnina, dell'estratto di carne, l'autore menziona, che il precipitato ottenuto colla barite nel procedimento descritto consiste essenzialmente di fosfato con un po' di solfato baritico; la parte insolubile nell'acqua bollente del precipitato piombico contiene oltre dell'inosite e d'un poco d'acido lattico anche dell'acido succinico, ma la maggior parte di esso è formato d'una sostanza amorfa, la quale in parte si scioglie nell'alcoole.

Il liquido filtrato dal precipitato piombico contiene oltre del lattato di piombo, della creatina e creatiniua, ancora quelle sostanze simili alla gelatina ed alla destrina, che costituiscono, come è noto, la parte più considerevole dell'estratto di carne.

F. GEROMONT — Costituzione dei composti alliliei, p. 369 (V. Gazz, chim. ital. p. 446).

K. I. BAYER — Notizia intorno all'indio, p. 372.

560

L'autore raccomanda il procedimento seguente per separare l'indio dagli altri metalli che l'accompagnano. Lo zinco di Freiberg viene sciolto in una quantità insufficiente d'acido cloridrico, in modo che una piccola parte resti non disciolto.

Lasciando in digestione a freddo per 24 a 36 ore tutto l'indio si precipita sullo zinco. Si separa la polvere precipitata e dopo averla ben lavata, la si tratta prima con acido nitrico poi con acido solforico, onde climinare Sn é Pb. Riprendendo con acqua si sciolgono i solfati di In, Zn, Cu, Cd e Fe insieme con un po' di Pb ed aggiugnendo ora un eccesso d'ammoniaca la maggior parte del Cu, Zn e Cd restano in soluzione, mentre In e Fe si precipitano. Il precipitato si scioglie in poco acido cloridrico e si fa bollire il liquido con un eccesso di bisolfito sòdico. L'indio si separa sotto forma d'una polvere bianca cristallina, la quale può essere depurata da tracce di Pb e Na sciogliendola nell'acido solforoso acquoso e precipitandola di nuovo per l'ebollizione, dopo aver filtrata la soluzione. Il detto precipitato bianco corrisponde alla formola  $2ln_2O_3 3SO_2+8HO(H=4, ln=53.7, O=8)$  è insolubile nell'acqua, si scioglie negli acidi sviluppando  $SO_2$ , perde 3HO a 400°, il resto dell'acqua solo a 260°, comincia a scomporsi a 280° e lascia alla calcinazione un residuo di ossido colorato da un po' d'indio ridotto (4).

Si può tirar partito nell'analisi dell'insolubilità del solfato d'indio per separare quantitativamente questo dagli altri metalli. Nel caso che ci fosse molto ferro in presenza basterebbe ripetere una seconda volta la precipitazione col bisolfito sodico. Si scioglie in seguito il precipitato ben lavato nell'acido cloridrico e si precipita l'indio coll'ammoniaca.

Il nitrato potassico non reagisce a freddo sul cloruro d'indio, però all'ebollizione si produce man mano un precipitato bianco di  $In_2O_3,3HO$  (2).

A. LIBBEN.

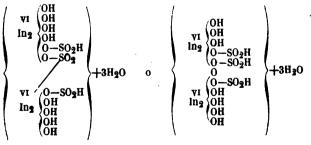
#### Annalen der Physik und Chemie, von Poggendorff

#### 1871 — t. CXLII

In questi primi quattro numeri degli Annali del Poggendorff sono contenente le sole memorie seguenti che possono interessarci.

ADOLFO MAYER — Ricerche sulla (ermentazione alcoolica e sul nutrimento del fungo del lievito, p. 293-403.

(1) Tenendo conto della perdita d'acqua pel riscaldamento si potrebbe forse esprimere la costituzione chimica del sopraddetto composto con una delle seguenti formole molecolari:



nelle quali H=1, In=113,4, O=16, S=32. (2)  $In_2(OH)_6(H=1, In=113,4O=16)$ .

A. L.

EMILIO ZETTNOW — Sopra i composti dell'acetato sodio con l'acqua, p. 306-310. Secondo le esperienze dell'autore l'acetato sodico può unirsi con l'acqua in diversi rapporti; dai dati analitici ottenuti egli è condotto ad ammettere i seguenti idrati:

> $C_4Na_2H_6O_4+5H_2O$  $C_4Na_2H_6O_4+2H_2O$  $2C_4Na_2H_6O_4+9H_2O$

TH. ANDREWS — Notizia storica sul calorimetro a ghiaccio, p. 320-321.

Nelle sue ricerche sui calorici specifici (V. questa Gazzetta, p. 61) il Bunsen fece uso di un calorimentro col quale si misura la quantità di calore per mezzo della dilatazione subita dal ghiaccio nell'atto della sua fusione. Ora l'autore osserva che nei • Results of Astronomical Absevations at the Cape of Good Hope (Appendix p. 447 • Sir John Herschell aveva già descritto una modificazione del calorimentro a ghiaccio di Lavoisier e Laplace, che nel principio ed in molti particolari ancora è assai simile al calorimetro di Bunsen.

E. PRIWOZNIK — Il cloruro ammoniaco zinchico nella pila a biossido di manganese di Leclanché, p. 467-470.

L'autore ha trovato net bicchieri che si adoperano in questa forma di pila dei cristalli splendenti identici per la composizione e la forma cristallizza al cloruro ammonico zincico preparato da Maringnac aggiungendo ammoniaca ad una soluzione concentrato di ZnCl<sub>2</sub> fino a ridiscioglimento del precipitato che si produce al primo momento e svaporando all'aria. La formola di questi cristalli è ZnCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e la loro formazione può interpretarsi coll'equazione:

#### $2H_4NCI+Zn+2MnO_2=2H_3N+ZnCl_2+Mn_2O_3+H_2O_3$

TH. WIMMEL — Sulla determinaziona del punto di fusione e di solidificazione delle sostanze grasse, p. 471-474.

FR. MOHR — Deduzione del rapporto del calorico specifico dei gaz a pressione costante al calorico specifico a volume costante, p. 477-479 (V. Gazz. chim. p. 428 e 441).

R. WEBER — Sopra un composto dell'acido solforico con l'acido nitrico, p. 602-608 (V. Gazz. chim. p. 548).

E. ZETTNOW — Disposizione di un apparecchio per filtrare secondo il principio di Bunsen, p. 609-611.

R. BUNSEN — Osservazione sopra la notizia di Andrews sul calorimentro a ghiaccio, pag. 616-618.

L'autore mentre da una parte dice ch' egli sconosceva l'apparecchio di Herschell pubblicato in una opera di astronomia, dall'altra parte fa rilevare le differenze che esistono fra tale apparecchio e quello ch'egli ha descritto, sia nelle disposizioni sia nell'esattezza dei risultati.

C. BOHN — Osservazione sul calorimetro a ghiaccio, p. 618-620.

L'autore a proposito della osservazione di Andrews (vedi sopra) relativa al calorimetro di Herschell dice che la cosa non gli sembra tale da farne una quistione di priorità, e che del resto R. Herman già prima di Herschell nel 1834 aveva pubblicato una disposizione simile del calorimetro a ghiaccio nei Noveaux mémoires de la societé imperiale des naturaliste de Moscou.

E. PATERNÒ

## Comtes Rendus del séances de l'Academie des Sciences

#### t. LXXII-1º semestre 1871.

A. BOILLOT - Processo per la purificazione del sego e dei grassi, p. 36-37.

Questo processo consiste nello scaldare la sostanza con acqua di calce, spremeria attraverso un panno, e fonderla quindi sotto l'acqua contenente un poco di acido solforico o acetico o pure semplicemente aceto.

DUNBRUNFAUT - Nota sul sego e sui corpi grassi alimentari, p. 37-39.

Per fare servire all'alimentazione il sego ed altre sostanze grasse basta riscaldarle ad una temperatura convonientenmente elevata.

CHEVREUL — Sunto storico dei lavori che hanno avuto per oggetto la gelatina, p. 44-57. A. WURTZ E E. WILLM — Nota sull'olio di colza, p. 57.

Si depura l'olio di colza sottoponendolo prima all'azione di una corrente di vapor acqueo a 416-120°, che toglie il principio acre, e agitandolo poi con una soluzione di carbonato sodico per eliminare le piccole quantità di acidi grassi formatisi nell'operazione precedente o esistenti nell'olio.

DUBRUNFAUT - Sulla depurazione dei corpi grassi alimentari, p. 57-59.

Il processo del riscaldamento sopra cennato può anche adoperarsi 'per la purificazione dell'olio di colza.

C. FUA - Sulla purificazione di grassi e del sego per servire all'alimentazione, p. 59-60.

L'autore mostra che il processo del riscaldamento suggerito da Dubrunfaut dà buoni risultati.

**BAUDRT** — Sopra un processo di trasporto e conservazione delle carni impiegando una soluzione d'acido fenico, p. 61-63.

Si può conservare la carne tenendola immersa nell'acqua contenente da  $\frac{1}{1000}$  a  $\frac{1}{10000}$ .

di acido fenico, o pure ricoprendola di carbone vegetale concassato e saturo di acido fenico.

DUBRUNFAUT — Sulla composizione del latte e sulla preparazione di un latte arlificiale, p. 84-87.

Può prepararsi un latte artificiale sciegliendo in mezzo litro di acqua, 40 a 50 gr. di materia zuccherina (lactina, zucchero di canna, glucoso) 20, a 60 gr. di albumina d'uova secca ; 2 gr. di cristalli di soda, ed emulsionandovi coi mezzi conosciuti da 50 a 60 gr. di olio di uliva o altro corpo commestibile.

A GAUDIN — Sulla preparazione di un latte artificiale da adoperarsi durante l'assedio, p. 208-109.

Il processo consiste nell'emulsionare, colla gelatina, per l'azione del vapore ad alta temperatura, del brodo di carne o pure grassi purificati.

TH. FUA — Sulla sostituzione del grasso di cavallo all'olio di uliva nella preparazione del latte artificiale di Dubrunfaut, p. 109.

L'autore dice che l'uso del grasso di olio di cavallo evita il cattivo gusto che dà l'olio di uliva.

CHEVREUL — Acido avico nelle penne di un uccello di mare, p. 132-134.

L'autore ha trovato quest'acido, ch'egli aveva precedentemente scoperto nel grasso di montone, in un uccello acquatico di cui gli è sconosciuta la provenienza.

H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE – Sulle proprietà fisiche ed il potere calorifico di alcuni petrolj dell'impero russo, p. 191-198.



IS. PIERRE E ED. PUCHOT — Sludj sul bromuro di propile e sul bromuro di butile, pag. 279-283.

Il bromuro di propile preparato per l'azione del fosforo e del bromo sull'alcool propilico, bolle a 72° solto la pres. ordinaria; la sua densità è a 0°=1,3497; a 30°=1,301; a 54°=1.2389. Rossi (V. questa Gazzetta p. 236) aveva trovato per punto di ebollizione 70-71° sotto la pressione di mm. 749, e per densità a 0° 1,3887.

ll bromuro di butile bolle a 90,5 sotto la pressione ordinaria; la sua densità è a  $0^{\circ}=1,249$ ; a  $40^{\circ},2=1,191$ ; a  $73^{\circ},5=1,4408$ .

Lieben e Rossi trovarono il punto di ebollizione del bromuro di butile normale (V. questa Gazzetta, p. 150) a 100°,4 alla pressione di 744mm. e la densità a  $0^{\circ}$ =1,305, a  $40^{\circ}$ =1,2571.

P. CHAMPION — Sulla preparazione di due'acidi ottenuti per l'azione degli alcali sulla seta e sulla lana, p. 330-332.

Acido serico. Facendo bollire seta purificata con soluzione di barite concentrata, passa nella soluzione un sale della formola  $C_{30}H_{29}Az_4O_{14}Ba$ ; questo può trasformarsi in un sale di piombo insolubile  $C_{30}II_{26}Az_4O_{14}Pb_4$  il quale scomposto con H<sub>2</sub>S dà l'acido libero che si presenta come una massa traslucida, giallastra, deliquescente per lo svaporamento della soluzione acquosa.

Acido lanugico. Con la lana pel trattamento simile al precedente si ottiene un acido il cui sale di bario ha la formola  $C_{38}II_{29}Az_5O_{20}Ba$  e quello di piombo  $C_{38}H_{29}Az_5O_{20}Pb$ .

Le formole date dell'autore sembrano formole equivalenti; del resto i fatti narrati non sono sufficienti a stabilirle.

M. MAUMENÉ - Sul saccarato di cloruro di sodio (secondo nota), p. 503-506.

L'autore ha ottenuto un composto cristallizzato in prismi ortoromboici, di zucchero di canna e sal marino: lo zucchero ripristinato da questi cristalli gode delle proprietà per cui fine.

Come è noto Péligot aveva tentato di preparare un tale composto, ma non era riuscito ad averlo in cristalli definiti.

**PETIT** — Sopra una nuova maleria colorante azzurra derivata dall'eserina, p. 569-570. Ecco come l'autore descrive la preparazione di questa sostanza colorante:

• Si satura esattamente l'escrina (che è una base energica) con acído solforico di-• luito. Si aggiunge un eccesso d'ammoniaca.

Il liquido è collocato sul bagno maria dove diventa successivamente rosso pallido, rosso, rosso giallo, verde ed infine azzurro. Svaporando a siccità, rimane una

• sostanza di un magnifico azzurro solubile nell'acqua e nell'alcool, che cristallizza

sotto forma di prismi allungati, tinge fortemente la seta in azzurro senza l'intervento
di mordente, macchia la pelle e le unghia ecc.

• Sotto l'influenza degli acidi la tinta azzurra passa a violetto porpora d'una bella • gradazione. Il liquido acido filtrato con precauzione, è violetto e trasparente per • rifrazione, mentre sembra torbido e di un rosso carminio per riflessione. •

P. GUYOT – Fatti nuovi relativi al selenio, p. 683.

L'autore ha osservato che:

1º ll selenio in soluzione nel solfuro di carbonio non precipita i sali acidi, salvo il nitrato di argento;

2º Fra i sali neutri non precipita che il nitrato argentico;

3º Precipita un certo numero di metalli in soluzione alcalina, perchè si forma idrogeno seleniato che agisce su queste soluzioni;

4º Tutti questi precipitati sono seleniuri;

5º Forma con il jodio protojoduro di selenio facilmente cristallizzabile.

P. GUYOT - Sopra un nuovo (uoco liquido, p. 685-688.

L'autore agitando del bromo con flori di zolfo in un flasco chiuso con turacciolo smerigliato, e filtrando sull'amianto ha ottenuto un liquido oleoso rossastro che è bromuro di solfo BrS; la soluzione di questo composto nel solfuro di carbonio, aggiunta di un poco di fosforo, s'inflamma per l'azione dell'ammoniaca, e costituisce perciò un specie di fuoco liquido simile a quello chiamato da Nicklès *feu lorrain*, ma migliore perchè l'azione dell'ammoniaca sul nuovo miscuglio produce l'inflaminazione non istantaneamente ma solo dopo alcuni minuti.

H. BYASSON - Ricerche sull'idrato di clorale, p. 742.

L'autore fondandosi sull'azione comparata del cloroformio, formiato di soda, idrato di cloral, acido tricloracetico, e tricloroacetato sodico sulle rane, topi, e cani è pervenuto alle seguenti conseguenze:

1º L'azione dell'idrato di clorale sopra organismi simili è diversa di quella del cloroformio;

2º Questa azione è speciale a questo corpo, ma può essere considerata come la risultante di quella dei due prodotti in cui esso si scompone, principalmente in contatto del sangue, cioè: cloroformio é acido formico.

3° L'azione dell'idrato di clorale sull'organismo animale è differente, sebbene comparabile, di quella dell'acido tricloroacetico e del tricloroacetato sodico che si scindono in cloroformio e acido acetico.

L'autore inoltre relativamente all'azione dell'idrato di clorale distingue tre gradi successivi, secondo la dose, cioe azione soporifera e sedazione leggiera del sistema nervoso sentitivo, azione soporifera energica e imperiosa con diminuzione della sensibilità, e azione anestesica con perdita completa della sensibilità generale.

I. MOUTIER — Sulla dissociazione dal punto di vista della termodinamica, p. 759-762.

A. DITTE — Calorico di combustione del magnesio e dello zinco, p. 762-766.

Magnesio. L'autore impiega due metodi, col primo calcola il calore di combustione per mezzo della differenza fra le quantità di calore che diventano sensibili sciogliendo pesi equivalenti di magnesia e di magnesio nell'acido solforico; col secondo metodo invece calcola il calore di combustione determinando la quantità di calore che si rende libera per l'azione molto viva esercitata dal magnesio sull'acido jodico, la quale dà iodato magnesico e jodio libero. I risultati ottenuti sono i seguenti:

		1° Metodo	2° Metodo	Media
Calorico di	combustione per grammo	6187 colorie	7074	6130,5
•	<ul> <li>per equivalente</li> </ul>	74246	72890	73568

Zinco. Operando come pel primo metodo del magnesio ha ottenuto per colore di combustione dello zinco nell'ossigeno

Per grammo in media	1357,6
Per equivalente 🔸	44258
Mentre Favre aveva ottenuto	42451.

SACC — Ricerche sulla formazione dell'acido gallico, p. 766-767.

L'autore avendo trovato che gr. 100 di noce di galla cedono all'etere gr. 43 di acido tannico, mentre che dopo la fementazione danno gr. 50 di acido gallico, e che perciò l'acido tannico aumenta di peso trasformadosi in acido gallico, è stato portato a supporre che l'acido gallico si formi per sempline idratazione, e che perciò l'acido tannico non sia altro che una sua anidride.

W. MARCET — Ricerche sperimentali sulla costituzione del sangue e sulla nutrizione del tessuto muscolare, p. 771, 775.

Dei risultati che si deducono da questo lavoro noi accenneremo i seguenti :

4. Il sangue è un liquido essenzialmente colloide;

2. Ciò nonostante contiene delle sostanze diffusibili in piccole quantità, cioè grammi 7,3 sopra 4000 grammi di sangue;

3. La quantità di cloro sotto forma di cloruri è poco variabile è può rappresen-

## 564

tarsi con 3, 06 sopra 4000: nel siero è un poco di più, cioè 3, 45 per 4000. Le sostanze che danno al sangue la reazione alcalina sono diffusibili;

4. Il sangue racchiude acido fosforico e ferro allo stato essenzialmente colloidale; il perossido di ferro varia da 76, 2 a 78, 61 per 100, e l'acido fosforico da 21, 39 a 23, 8 per 100;

5. Un dato volume di sangue racchiude più acido fosforico e potassa di un egual volume di siero;

6. Può prepararsi un miscuglio colloide di acido fosforico e potassa artificialmente facendo dializzare una soluzione di cloruro di potassio e di fosfato di sodio;

7. Dializzando per un certo tempo quantità determinate di fosfato sodico e KCl, nel liquido colloide si ottengono proporzioni di acido fosforico, di potassa, di cloro e di soda che si avvicinano alle proporzioni relative in cui queste sostanze si trovano nel siero dopo 24 ore di dialisi;

Il tessuto muscolare è composto di sostanze appartenenti a tre classi differenti; la prima comprende le sostanze che costituiscono il tessuto propriamente detto, ossia quella porzione di carne insolubile quando si prepara un estratto acquoso, cioè principi albuminosi, acido fosforico come pure potassa e magnesia in proporzioni variabili. La seconda classe comprende le stesse sostanze, ma in dissoluzione e allo stato colloide; la terza classe infine comprende le sostanze cristalloidi e quindi diffusibili.

IS. PIERRE E ED. PUCHOT — Ricerche sperimentali sulla preparazione e le proprietà dei cloruri propilico e butilico, p. 832-838.

Cloruro di propile. Si prepara trattando l'alcool propilico con HCl o meglio con PhCl<sub>5</sub>. bolle a 46°, 5; la sua densità fu trovata a 0°=0, 9456, a 49°, 75=0, 8948 e a 30°=0, 8674

Cloruro di butile. Liquido mobilissimo, limpido, bollente a 69°; la sua densità è a  $0^{\circ}=0, 8953, a 27^{\circ}, 8=0, 8654, a 59^{\circ}=0, 8284.$ 

A. DITTE — Calorico di combustione del magnesio, dell'indio, del cadmio e dello zinco, p. 858-862.

L'autore ritorna sulla differenza fra il calorico di combustione da lui determinato con quello di Favre, e fa vedere che la quantità di calore che si svolge nella soluzione dell'ossido di zinco nell'acido solforico è diversa secondo lo stato di aggregazione dell'ossido. Con l'ossido preparato dall'idrato portato per alcuni istanti al rosso oscuro si ottiene per calore di combustione 42371 calorie, numero che si avvicina molto più a quello di Favre.

Indio. Il calore di combustione dell'indio determinato per mezzo della soluzione del metallo e del suo ossido nell'acido solforico è stato trovato

> Per grammo 1044,6 in media Per equivalente 37502,0 •

Cadmio. Il calore di combustione del cadmio è stato determinato per mezzo dell'acido jodico, ed è stato trovato

•	I	11	Ш	
Per grammo	277,3	264,9	271,1	
Per equivalente	15527,0	14835,0	45234,0	

E. PATENO.

565

#### di S. PABONE

L'autore ha pubblicato nel giornale di Artiglieria un accurato lavoro sopra i composti pirossilici, ed è pervenuto alle seguenti conclusioni:

4. La cellulosa può considerarsi come un isomero dell'amido, della destrina, e del glicogeno, e si comporta, nelle sue reazioni cogli acidi, come un radicale triatomico.

2. Facendo reagire il cotone coll'acido nitro-solforico in variate condizioni, si può ottenere una serie estesissima di prodotti, o piuttosto una scala il cui estremo superiore è rappresentato dalla cellulosa trinitrica, ed. il limite inferiore dalla cellulosa binitrica. I prodotti intermedii, si devono perciò considerare quali miscele a proporzioni diverse dei due derivati suddetti.

3. Riunendo tutte le condizioni più propizie alla nitrazione della molecola organica, si giunge a ottenere la cellulosa trinitrica o fulmicotone, e tali condizioni si trovano compiutamente soddisfatte, nel metodo che fu proposto dal generale von Lenk.

4. Operando in determinate condizioni si può ottenere il derivato binitrico filamentoso, solubile nell'alcoole a 95°, dal quale, separandolo per mezzo dell'acqua, si arriva ad isolare il derivato stesso in istato di sostanza gommosa amorfa e di facile polverizzazione.

5. Influiscono sulla natura dei prodotti che ricavansi per l'azione degli acidi nitrico e solforico sul cotone, la concentrazione degli acidi stessi, le loro relative proporzioni, il rapporto fra il peso del cotone e quello del misto acido, la temperatura di detta miscela, la quantità d'acqua igrometrica contenuta nel cotone, la durata della immer sione e, finalmente, il modo con cui si procede ad eliminare il liquido acido di cui è impregnata la massa de' filamenti all'istante che la si estrae dal bagno, ed alla susseguente lavatura ed eleminazione p u o meno completa di ogni traccia di acidità.

6. La stabilità dei composti pirossilici cresce in ragione diretta del loro grado di nitrazione; essa è notevolissima nella pirossilina trinitrica, ed è tanta ancora nel derivato pirossilico inferiore, il binitrico, cioè : da escludere ogni probabilità di decomposizioni spontenee, verificandosi in ciò pochissimo fondate le asserzioni in contrario dei chimici francesi.

7. Si spiegano i fenomeni di decomposizione spontanea osservati da Pelouze, Maurey, Blondeau, de Luca, ed altri. dalla facile decomponibilità della pirossilina binitrica, amorfa ed idratata.

8. I prodotti gassosi della combustione del pirossile trinitrico, variano colle condizioni in cui lo si fa esplodere, e ciò consegue dal non contenere esso nella sua molecola ossigeno sufficiente a trasformare tutto il suo carbonio in acido carbonico e l'idrogeno in acqua.

9. L'insolubilità che affettano, generalmente, i termini più elevati della scala dei composti pirossilici, non è una conseguenza del loro maggior grado di nitrazione bensì ciò vuolsi attribuire ad un cangiamento allotropico della cellulosa, indottovi dall'acido solforico di cui è necessaria una grande eccedenza nelle miscele che voglionsi di più energiea azione.

# Notizie storiche e considerazioni sull'applicazione della teoria atomica alla chimica e sui sistemi di formule esprimenti la costituzione dei composti.

## S. CANNIZZABO.

### (Continuazione vedi pag. 401)

Nulla ha tanto contribuito a confermare la teoria atomica ed a compire il sistema di Berzelius quanto i lavori di Mitscherlich sulla relazione tra la forma cristallina e le proporzioni chimiche, i cui risultati fondamentali sono già annunziati nelle tre prime sue memorie, la prima letta nell'Accademia di scienze di Berlino il 9 dicembre 1819 (1), la seconda contenuta nel tomo I delle memorie dell'Accademia di Stockholm pel 1821 (2), e la terza letta all'Accademia di scienze di Berlino (\$).

Haüy aveva da più tempo introdotto nella scienza e fatto radicare l'opinione che ciascuna sostanza ha una serie cristallina, ossia una forma primitiva sua propria, diversa da tutte quelle che hanno le altre, salvo il caso che cristallizzi nelle così dette forme limiti, ossia in quelle che derivano dal cubo, che è una forma primitiva comune a sostanze diverse.

Il fatto dell'uguaglianza della forma cristallina tra il carbonato di calce e quello ferroso e della grande somiglianza dei romboedri di altri carbonati mischiati era spiegato da Haüy colla presenza di una anche piccola quantità di carbonato di calce in questi diversi minerali, ed ammettendo che una sostanza può avere una tale energia di cristallizzazione che mischiata ad un'altra, anche in piccolissima quantità, le imprime la propria forma cristallina. Questa spiegazione pareva confermata dalle osservazioni di Leblanc, Bernhardi e Beudant, cioè dalla cristallizzazione sotto la forma del solfato ferroso di un miscuglio di questo sale col solfato di zinco, e dalla cristallizzazione di uno miscuglio di solfato zinchico e solfato di rame sotto la forma di quest'ultimo.

- (1) Pubblicata anche negli Annales de chimie et de physique, t. 14 (1820) p. 172.
- (2) Pubblicata negli Annales de chimie et de physique, t. 19 (1821) p. 350,
- (3) Inserita negli Annales de chimie et de physique (1823) t. 24 p. 264.

568

Il Mitscherlich il quale imbevuto delle idea di Berzelius era convinto che una relazione deve pur esistere tra la forma cristallina ed il numero di atomi componenti la molecola, avendo forse meditato su quelle parole di Berz'elius da me riferite a p. 222, le guali aveano ventilato il guesito se i sali composti dello stesso numero di atomi similmente combinati, come i solfati di barite, di stronziana e di calce, avessero o no la stessa forma cristallina. par che abbia di buon'ora sospettato che la spiegazione di Haüy dei fatti sopra ricordati non era esatta e che dovesse invece ammettersi che sostanze diverse potessero prendere la stessa forma cristallina. essere, come si disse, isomorfe, avere cioè la medesima forma primitiva, quand'anche questa fosse diversa dal cubo, e che ciò avvenisse quando fossero formate dallo stesso numero di atomi similmente disposti; ed infine che il fatto di unico cristallo formato da due sostanze diverse dovesse attribuirsi non al predominio della forza cristallizzatrice di una di esse, (spiegazione invero poco d'accordo colle idee di Haüy sulla genesi dei cristalli), ma al loro isomorfismo, essendo formate dallo stesso numero di atomi: avendo la stessa forma primitiva i loro cristallini possono soprapporsi formando un cristallo unico.

Egli si accinse a dimostrare ciò da un lato raccogliendo e riesaminando i fatti noti e dall'altro facendo nuove esperienze dirette al fine di verificare questa idea.

E nelle tre prime memorie sopra ricordate riesci a porre in solido le fondamenta di questa nuova importantissima dottrina, che poi venne sempre più confermando ed ampliando.

Nella prima memoria trai fatti conosciuti notò subito l'isomorfismo del solfato di piombo, del solfato di barite ed anche di quello di stronziana (1); notò che i carbonati di calce, di ferro, di zinco, di manganese e di magnesia che secondo le osservazioni di Haüy Weiss e Wollaston hanno tutti per forma cristallinna primitiva un romboedro o identico o vicinissimo e possono insieme cristallizzare in qualsiasi rapporto, contenevano secondo Berzelius precisamente lo stesso numero di atomi similmente disposti (2).

Riesaminando le osservazioni sopra ricordate di Leblanc, Bernhardi e Beudant e quelle anche di Wollaston dei solfati di ferro, rame, zinco, i quali mischiati possono formare cristalli unici sotto

<sup>(1)</sup> Ann. de chim. et de phys. t. 14 (1820) p. 174.

<sup>(2)</sup> Loc. cit. p. 174, 175.

la forma di uno di essi, non ostante che isolati cristallizzino con forme diverse, trovò subito il bandolo di tale matassa, dimostrando che i solfati di manganese. di rame, di ferro, di cobalto, di zinco, di nichel e di magnesia non hanno tutti e sette la stessa forma cristallina, perchè non cristallizzano con egual numeró di atomi di acqua, ma quando tale ultima condizione è soddisfatta allora sono veramente isomorfi. Difatti non solo la forma primitiva rarissima ma altresi tutte le varietà e tutti i caratteri geometrici del solfato di manganese coincidono con quelli descritti da Haüy per il solfato di rame, e nell'uno e nell'altro l'ossigeno dell'acqua di cristallizazione sta a quello della base come 5:1 (1).

Il solfato di ferro ed il solfato di cobalto, nei quali il rapporto tra l'ossigeno dell'acqua di cristallizzazione, e quello della base è come 6:1, hanno tutti e due la forma descritta da Haüy per il solfato di ferro; la forma primitiva, le varietà e gli angoli dei loro piani sono esattamente gli stessi (2).

I solfati di zinco, di nichel e di magnesia nei quali il rapporto tra l'ossigeno dell'acqua di cristallizzazione e quelle delle base è come 7:1 hanno la forma primitiva descritta da Haŭy e da Bernhardi per il solfato di magnesia.

Quando il solfato di rame o quello di zinco, come Beudant ha osservato e la commissione dell'Accademia francese ha verificato, cristallizzano mischiati col solfato ferroso prendendo la forma di quest'ultimo, allora in tutti e due o tre i sali, l'ossigeno dell'acqua è a quello della base come 6:1 (3).

Egli inoltre non solo ripetè l'esperienza di Wollaston di fare cristallizzare sotto la forma del solfato ferroso un miscuglio dei due solfati di rame e di zinco, ma potè fare cristallizzare sotto la medesima forma un miscuglio di due solfati sia di rame e magnesia, sia di rame e nichel, sia di manganese e zinco, sia di manganese e magnesia, i quali sogliono cristallizzare con forma diversa e con diverso numero d'atomi di acqua, e dimostrò che tutti questi miscugli che hanno la forma del solfato ferroso *senza contenerne traccia*, contengono però una quantità di acqua il cui ossigeno è 6 volte quello delle basi come nel solfato ferroso.

Il loro miscuglio dunque non fa altro che porre le condizioni in

(1) Loc. cit. p. 177,
(2) Loc. cit. p. 177.
(3) Loc. cit. p. 180.

cui i due o più sali prendono lo stesso numero di atomi di acqua di cristallizzazione e perciò diventano isomorfi, mentre che isolati hanno forma cristallina diversa prendendo diversa quantità di acqua.

Per confermare l'identità della forma cristallina di questi sette sali, sia allo stato anidro sia combinati alla stessa proporzione di acqua, cercò di produrre con ciascuno di essi, dei sali tripli (cioè sali doppii) per vedere se l'identità della forma si manterrebbe, e riescì a combinare tutti sette solfati col solfato ammonico, e sei (cioè tutti eccetto quello di manganese) col solfato potassico; trovò che questi 13 sali hanno composizione anologica e forma cristallina identica, quella cioè descritta da Haüy per il solfato di nichel (1).

E questo fu uno dei primi esempii che dimostrò l'isomorfismo del solfato potassico con quello ammonico.

Le sette basi dunque ossidi di ferro al minimun, di cobalto, di manganese al minimum, di rame al maximum, di zinco, di nichel e di magnesia, alle quali il Berzelius aveva già attribuito lo stesso numero di atomi elementari  $(MO_2)$  danno solfati e solfati doppii isomorfi (quando contengono, s'intende, egual numero d'atomi di acqua).

Tra esse l'ossido di ferro, di manganese, di zinco e di magnesia danno anche carbonati isomorfi. È dunque probabile che queste basi libere se potessero ottenersi cristallizzate si mostrerebbero isomorfe (2).

Non avendo potuto ottenere alcuno di tali ossidi sotto forma cristallina riconoscibile egli dimostrò indirettemente la verità della sua supposizione per mezzo dell'ossido di ferro al maximum, dell'allumina e dell'ossido manganico nei quali tutti il Berzelius aveva ammesso 3 atomi di ossigeno per uno di metallo.

Notò subito l'isomorfismo dei composti di questi ossidi colla magnesia, l'ossido ferroso e le altre basi sopra indicate, cioè dell'ossido di ferro magnetico, dello spinello e della gahnite, dell'allume ordinario coll'allume ferrico; ed infine l'isomorfismo dell'allumina e dell'ossido di ferro liberi che la natura ci presenta cristallizzati.

Poco dopo compi meglio quest'argomento dimostrando con osservazioni propie e con quelle di altri la somiglianza di composizione

570

<sup>(1)</sup> Loc. cit. p. 181, 182.

<sup>(2)</sup> Loc. cit. p. 183, 184.

e l'isomorfismo anche degli allumi di manganese e di cromo sia potassici sia ammonici (1).

Per posare sopra solide basi la dimostrazione dell' isomorfismo delle sostanze che contengono egual numero di atomi analoghi similmenti disposti, egli si pose a studiare le forme cristalline e la composizione dei fosfati ed arseniati. « Le ricerche di Berzelius, « egli disse, hanno dimostrato che gli acidi del fosforo e dell'arse-« nico sono di una composizione analoga, e che nelle loro com « binazioni colle basi sieguono una medesima legge, che pure si « allontana da quella, secondo cui sembrano combinarsi tutti gli « ossidi conosciuti. A causa della straordinaria identità (nel senso « di numero di atomi) di composizione chimica di questi sali, mi « è parso che io doveva impiegarli di preferenza per esaminare « l'idea che avea annunziato. »

Nella prima memoria annunziò già senza esitazione il risultato generale di questo studio; cioè che il fosfato e l'arseniato di una medesima base allo stesso stato di saturazione sogliono contenere lo stesso numero di atomi di acqua, e sono isomorfi « non sola-« mente la forma primitiva (son sue parole) ma anche tutte le va-« rietà si somigliano talmente nella grandezza e numero di facce « e nel valore dei loro angoli che è del tutto impossibile scoprirvi « una differenza neppure nei caratteri che pajono essere acciden-« tali. L'uno copia la forma dell'altro, come il cobalto grigio copia « la forma del ferro solforato, come il ferro carbonato quella della « calce carbonata. » (2)

Il Mitscherlich prima di pubblicare in dettaglio queste sue osservazioni sui fosfati ed arseniati crede opportuno di riverificarle insieme a quelle sui solfati sopra ricordati nel laboratorio stesso di Berzelius coi metodi analitici tanto precisi del chimico svedese. « Io ho « visto, egli dice, confermati i fatti da me annunziati in modo « che non ho nulla a mutarvi. » (3)

Nella seconda memoria pubblicata in Stockholm nel 1821 dimoslrò il perfetto isomorfismo del biarseniato di potassa col bifosfato della stessa base; nell'uno e l'altro dei quali l'ossigeno nell'acido, nella base e nell'acqua sta come 5:1:2 (4); del biarseniato ammo-

(4) Ann. de chim. et de phys. (1821) t. 19, p. 364, 373.

<sup>(1)</sup> Annales de chim. et de phys. (1821) t. 19, 382.

<sup>(2)</sup> Ann. de chim. et de phys. (1820) t. 14, p. 173.

<sup>(3)</sup> Loc. cit. p. 185.

nico col bifosfato (1); dell'arseniato neutro di soda col fosfato neutro di soda, nell'uno e l'altro dei quali trovò l'ossigeno dell'acido della base e dell'acqua nel rapporto di 5:2:12 (2); dell'arseniato doppio di potassa e soda col corrispondente fosfato (3); dell'arseniato doppio di soda e di ammoniaca col fosfato doppio delle stesse basi (4); dell'arseniato neutro di piombo col fosfato di piombo.

Comparando però l'arseniato neutro di ammoniaca col corrispondente fosfato egli si accorse che eravi una piccolissima differenza negli angoli della forma primitiva dell'uno e l'altro sale.

Tosto egli ravvicinò questo fatto alle piccole differenze che si erano osservate già da Biot e notate da Beudant negli angoli dei romboedri del carbonato di calce e di quello di magnesia, alle differenze che egli stesso avea notato tra il solfato di barite e quello di stronziana, e quello di piombo, alle piccole differenze osservate tra il carbonato di piombo e quello di stronziana e l'aragonite;

Egli disse allora la forma cristallina dipende principalmente dal numero e dalla disposizione, degli atomi, ma la natura chimica di essi vi ha pure una lieve influenza, la quale si manifesta in queste piccole differenze di angoli delle forme primitive vicinissime; ma non ostante queste piccole differenze, le sostanze devono dirsi isomorfe.

Avvenne dunque nella scoverta dell' isomorfismo ciò che è avvenuto nella scoverta di tutte le grandi leggi: cioè sulle prime non si bada che all'effetto della causa predominante e si enuncia la legge come semplicissima, coll'osservazione più minuta poi si scorgono le aberrazioni, cioè l'influenza delle cause subordinate e secondarie.

Alcuni anni dopo, egli compi questo argomento dimostrando che i cristalli della stessa sostanza non appartenenti al sistema cubico si dilatano col riscaldamento diversamente secondo le varie direzioni e perciò i loro angoli mutano un poco, e che queste differenze negli angoli della medesima sostanza a diverse temperature sono presso a poco negli stessi limiti di quelle che corrono tra gli angoli di sostanze isomorfe alla stessa temperatura.

Nello studio dei fosfati ed arseniati s'imbattè anche nella scoverta del dimorfismo come cagione che può nascondere l'isomorfismo.

Egli preparò il biarseniato di soda ed il corrispondente bifosfato,

(4) Loc. cit. p.

572

<sup>(1)</sup> Loc. cit. p. 373, 376.

<sup>(2)</sup> Loc. cit. p. 387, 396.

<sup>(3)</sup> Loc. cit. p. 396 — Più tardi si accorse che questi sali doppii erano un miscuglio.

nell'uno e l'altro dei quali l'ossigeno era nell'acido nella base e nell'acqua nel rapporto di 5:1:4.

Contro ogni sua aspettativa le forme cristalline di questi due sali al medesimo grado di saturazione e combinati colle stesse proporzioni di acqua sono del tutto differenti ed inconciliabili riguardo al numero, alla posizione relativa delle facce ed al valore degli angoli.

• Durante che io mi sforzava, egli prosiegue, a trovare una • differenza nella composizione chimica di questi due sali io riescii

« qualche volta, facendo cristallizzare il bifosfato di soda, ad ot-

« tenerlo colla forma cristallina del biarseniato. »

Il bifosfato può dunque cristallizzare con due forme diverse avendo l'identica composizione, cioè è dimorfo; in una sola delle forme quella più rara manifesta il suo isomorfismo col biarseniato.

Gli corse subito alla mente che questo fatto rischiarava quello delle due forme incompatibili del carbonato di calce, sul quale argomento si era tanto discusso; ma siccome è difficile ottenere minerali esenti da miscugli, alla cui presenza allora si attribuiva la diversità di forma dell'aragonite, così egli volle proseguire a studiare questo soggetto coi corpi cristallizzati artificialmente, e riescì a dimostrare il dimorfismo d'un corpo semplice allo stato di perfetta purezza, il solfo, il quale a volontà può cristallizzare in una o in altra di due serie cristalline diverse.

Questo è l'argomento della terza memoria sul rapporto tra le proporzioni chimiche e la forma cristallina intestata sui corpi che affettano due forme cristalline differenti; pubblicata negli Annales de chimie et de physique nel 1823 (t. 24, p. 264), la quale memoria si chiude colle seguenti parole :

• Io non aggiungerò oggi alcuna riflessione su questo fatto (il • dimorfismo del solfo), che si riferisce immediatamente ad una • ricerca di Berzelius sul ferro solforato ordinario e sul ferro sol-• forato bianco. I mineralogisti hanno designato con due nomi il • bisolfuro di ferro che affetta come il solfo due forme cristalline • diverse. Noi osserviamo lo stesso fenomeno nell'arragonite e nel • carbonato di calce, e spero che la spiegazione che ho dato nella • mia seconda memoria meriterà maggior confidenza ora che si • è in istato di convincersi, dalla cristallizzazione del solfo, della • verità del fatto stesso. >

Così in pochi anni il Mitscherlich riescì a dimostrare la legge 73

573

dell'isomorfismo, ed a togliere gli ostacoli che si opponevano alla, verifica ed all'applicazione di essa.

Giunto a questo punto, egli trovò dai suoi studii confermate la più gran parte delle analogie trai varii ossidi metallici che il Berzelius avea mirabilmente indovinato.

Difatti l'isomorfismo del carbonato di calce per una delle sue forme con i carbonati di barite, di stronziana e di ossido piombico, e per l'altra coi carbonati di ossido ferroso, di ossido manganoso, di ossido di zinco e di magnesia, confermava che gli uni e gli altri ossidi contengono egual numero di atomi di metallo e di ossigeno; egli a ragione suppose che i carbonati di tutti questi ossidi potrebbero prendere le due forme cristalline del carbonato di calce, cioè che sono isodimorfi con esso, ma che per cagioni a noi ignote gli uni si sono sinora presentati sotto una sola delle due forme e gli altri sotto l'altra.

Dall'altro lato l'isomorfismo dei solfati dell'ossido ferroso, dell'ossido zinchico, dell'ossido manganoso, della magnesia coi solfati dell'ossido ramico, dell'ossido nichelico e dell'ossido cobaltoso, quando isolati o mischiati cristallizzano con eguali proporzioni di acqua, e dei solfati doppii che fanno gli uni e gli altri col solfato potassico o ammonico confermava che anche i secondi ossidi contengono lo stesso numero di atomi di metallo e di ossigeno. Se i solfati di barite, di stronziana e di ossido piombico sono isomorfi tra di loro e non coi solfati degli altri ossidi che fanno i solfati doppii; se il solfato di calce, gesso, non è isomorfo nè coi primi nè coi secondi, ciò è da attribuirsi all'essere i primi anidri ed al contenere l'ultimo una proporzione di acqua che non si era incontrata negli altri solfati.

Furono così ravvicinati in un sol gruppo i seguenti ossidi metallici: ossido ferroso, ossido manganoso, ossido cobaltoso, ossido ramico, ossido nichelico, ossido zinchico, ossido magnesico, ossido calcico, ossido baritico, ossido stronzico, ossido piombico, ai quali tutti Berzelius aveva allora attribuito un atomo di metallo e due di ossigeno.

Rimasero sin d'allora fuori da questo gruppo la potassa, la soda e l'ossido di argento ai quali il Berzelius attribuiva composizione simile ai precedenti per il solo fatto di essere basi energiche.

Dall'altro lato abbiam già sopra detto come fosse pienamente confermata l'analogia di costituzione dell'ossido ferrico con quello manganico, col cromico e coll'alluminico ai quali erano stati attribuiti 3 atomi di ossigeno per un solo di metallo.

Inoltre le formule attribuite ai due gruppi di ossidi divennero solidarie per mezzo dei due ossidi del ferro, e dei due ossidi basici del manganesc, di cui l'uno apparteneva ad un gruppo e l'altro all'altro. D'allora in poi bastò dimostrare la formula di un solo di questi ossidi perchè fossero dimostrate le formule di tutti gli altri e perciò i pesi atomici dedotti dai dati analitici per ciascun mefallo; e quando si dovette mutare la formula di un solo di questi ossidi si dovettero mutare corrispondentemente quelle di tutti gli altri e dell'uno e dell'altro gruppo. Difatti guando si dovette ammettere che la quantità di metallo combinata a 3 atomi di ossigeno nell'ossido di cromo non era un sol atomo ma due: cioè che la formula di tale ossido non era CrO<sub>3</sub> ma Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, si dovettero mutare anche le formule degli altri ossidi isomorfi, cioè dell'allumina, e dell'ossido manganico e dell'ossido ferrico facendole Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. in luogo di AlO<sub>3</sub> MnO<sub>3</sub> FeO<sub>8</sub> e perciò dividere per 2 i pesi atomici dei metalli sin allora adottati da Berzelius.

Avendo ciò fatto, nell'ossido ferroso e manganoso si dovettero ammettere numeri uguali di atomi di metallo e di ossigeno, per maggiore semplicità uno ed uno, e perciò si diedero loro le formule FeO MnO, allora si fu condotti ad attribuire costituzione simile a tutti gli ossidi dello stesso gruppo cioè all'ossido ramico, al nichelico, al cobaltoso, allo zinchico, al magnesico, al calcico, al baritico, allo stronzico ed al piombico; tutti questi ossidi divennero formati da un atomo di metallo ed uno di ossigeno.

Fu allora detto che tutte le basi energiche erano MO in luogo di  $MO_2$ , e tale formula, in difetto di ragioni contrarie, fu anche perciò applicata agli ossidi di argento, potassico e sodio, i quali però non mostravano alcun caso d'isomorfismo con quelli del gruppo della calce. All'ossido ramoso *(sottossido)* si dovette attribuire la formula Cu<sub>2</sub>O, essendo il ramico CuO. Ai due ossidi del mercurio parimenti si diedero le formule Hg<sub>2</sub>O HgO, non perchè l'isomorfismo avesse collegato uno o l'altro di questi ossidi con altri di costituzione nota, ma perchè erano cessate le ragioni per cui all'ossido mercurico, base più energica trai due ossidi, dovesse applicarsi la formula  $MO_2$ .

Così per lo studio degli ossidi di un sol metallo i chimici furono ricondotti a quel sistema di pesi atomici dei metalli e di formule dei loro ossidi che era stato preferito dai seguaci di Dalton e di Wollaston e da Petit e Dulong.

Ciò seguì principalmente per effetto della continuazione degli studii dello stesso Mitscherlich sulla relazione tra le forme cristalline e la composizione dei corpi. Egli sulle prime credeva ben fondati gli argomenti di Berzelius per cui ai due ossidi di ferro, a quelli corrispondenti del manganese e ai due ossidi di cobalto si davano le formule  $MO_2 MO_3$ . Citerò qui le sue stesse parole della prima sua memoria.

Le ricerche chimiche sui gradi di ossidazione del ferro, del
manganese e del cobalto mettono fuori di dubbio che il metallo
è combinato a due proporzioni o atomi di ossigeno nel protossido, perchè ve ne sono tre nel perossido. > (1)

Ma dopo aver dimostrato con accurate esperienze che i solfati e seleniati delle stesse basi o di quelle isomorfe si somiglino nella forma cristallina e nella composizione, tanto quanto i fosfati ed arseniati, scopriva il fatto che anche i cromati sono isomorfi coi corrispondenti solfati. Bisognò adunque ammettere nell'acido cromico un atomo di metallo e tre di ossigeno cioè dargli la formola  $CrO_3$  simile a quelle  $SO_3$   $SeO_3$  date agli acidi solforico e selenico.

Or Berzelius avendo dato all'ossido di cromo la formola  $CrO_3$ , simile a quella  $FcO_3$  dell'ossido ferrico, dovette dare all'acido la formula  $CrO_6$ ; una voltache era dimostrato che essendo la costituzione dell'acido solforico  $SO_3$  quella dell'acido cromico doveva essere  $CrO_3$ , e che perciò il peso atomico del cromo era metà di quello ammesso da Berzelius, la composizione dell'ossido di cromo dovette esprimersi colla formula  $Cr_2O_3$ ; ciò produsse quella concatenazione di mutamenti nelle formule degli ossidi che ho sopra indicato. Immediatamente dopo, il Mitscherlich accumulava altre prove in favore di tali mutamenti studiando la composizione e le forme cristalline dei manganati.

Egli trovava i manganati isomorfi coi corrispondenti cromati solfati e seleniati; quindi l'acido manganico quale si ammetteva nei sali dovette aver per formula  $MnO_3$ , e perciò l'ossido corrispondente isomorfo al ferrico  $Mn_2O_3$  e ossido manganoso isomorfo coll'ossido ferroso, col calcico ecc. MnO.

Un'altro importantissimo risultato ottenne il Mitscherlich nello studio degli acidi del manganese. Egli dimostrò alcuni permanga-

(1) Ann. de chim. et de phys. 1820 t. 14, p. 174.

nati isomorfi coi corrispondenti perclorati, fatto poi pienamente confermato da Wöhler che dimostrò potere cristallizzare mischiati. Or muovendo dalla formola SO<sub>3</sub> dell'acido solforico, quella dell' acido manganico dev'essere MnO<sub>3</sub>; ciò costrinse ad esprimere la composizione dell'acido permanganico, quale supponevasi esistere nei sali, colla formula Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, e perciò quella dell'acido perclorico colla formula Cl.O7, qual Berzelius l'aveva ammesso per la considerazione dei volumi gassosi. L'isomorfismo dei manganati coi solfati e dei permanganati coi perclorati comprovava dunque reciprocamente e collegava in unico sistema le formule assegnate agli acidi del solfo e del selenio, a quelli del cloro e jodo ed agli ossidi metallici appartenenti ai due gruppi sopra indicati, e i pesi atomici attribuiti ai più importanti metalloidi e metalli. Potea ora dirsi che se i pesi atomici del solfo e dell'ossigeno erano quelli corrispondenti alle formule H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, i pesi atomici del cloro e del jodo erano quelli che corrispondevano alle formule H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>O, Cl<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, Cl<sub>4</sub>O<sub>5</sub>, Cl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, cioè che se la quantità di solfo o selenio contenuta negli atomi dell'acido solforoso e solforico, selenioso e selenico era un sol atomo, quella contenuta negli ossiacidi dei corpi alogeni era 2 atomi (atomo doppio); e perciò se negli ossidi e solfuri corrispondenti ogni atomo di ossigeno equivaleva ad uno di solfo, negli ossidi e cloruri corrispondenti ogni atomo di ossigeno equivaleva a 2 di cloro. Si confermava così per mezzo dell'isomorfiso l'esistenza dei così detti atomi doppii, almeno nei corpi alogeni.

Il Mitscherlich misurò subito l'alta importanza di questo collegamento delle vàrie parti del sistema di applicazione della teoria atomica, e chiuse la sua memoria Sull'acido manganico, l'acido permanganico l'acido perclorico e i sali formati da tali acidi (1) colle seguenti parole:

L'isomorfiso dei permanganati e dei perclorati è di una grande
importanza per il rapporto tra la forma cristallina, e la composizione chimica, perchè la più gran parte dei metalli possono
ora essere comparati coi corpi gassosi. Il manganese essendo isomorfo nel suo più basso grado di ossidazione colla calce, l'ossido di rame, il protossido di ferro ecc. ecc., nell'ossido manganico cogli ossidi di ferro, di cromo e coll'allumina, come acido manganico col cromico, il solforico ed il selenico, e come

(1) Annales de Chim. et de Phys. 1832 t. 49 p. 113, 130.

578

« acido permanganico col perclorico si possono comparare i me-

« talli sopracitati, il solfo ed il selenio coll'ossigeno il cloro ed il jodo.

Non essendo allora ancor distrutta la fiducia che le densità gassose dei corpi semplici rivelassero direttamente i loro pesi atomici, Mitscherlich credea in quel momento che si sarebbe così supplito al difetto delle densità gassose dei metalli. Tutto ciò era il compimento del disegno prestabilito nel momento che intraprese gli studii sulle relazioni tra le forme cristalline e la composizione atomica, poichè egli avea già detto appena scoverta la legge dell'isomorfismo, che l'applicazione di essa avrebbe risolto molti dubbii sul numero relativo di atomi nei composti.

Com'era a prevedersi il Berzelius accolse non grande entusiasmo i risultati degli studii del Mitscherlich verificati in gran parte nel suo laboratorio e colla sua cooperazione, i quali confermavano moltissime analogie che egli aveva indovinato, e soddisfacevano i voti che egli aveva più volte fatto di sostituire ai vaghi apprezzamenti di tali analogie criterii sicuri e costanti.

Le modifiche nei pesi atomici dei metalli e nelle formule degli ossidi ai quali conducevano gli studii del Mitscherlich erano precisamente quelle che egli in quel momento faceva per altre considerazioni. Ho già detto che la sua fede nel sistema da lui prima adottato dei pesi atomici dei metalli, fondato sull'interpetrazione data alla costituzione dei due ossidi di ferro  $FeO_2$   $FeO_3$  e dei due di rame CuO CuO<sub>2</sub>, era stata molto scossa della legge sui calorici specifici di Petit e Dulong, la quale conduceva a dare agli ossidi di ferro le formole FeO  $Fe_2O_3$  ed a quelli di rame le formule Cu<sub>2</sub>O CuO, e che inoltre egli avea promesso di accettare tali modifiche quando fossero confermate da altri fatti chimici.

Ed invero la prima scelta delle formule  $FeO_2 FeO_3 e CuO e CuO_3$ rimontava a quegli anni nei quali egli non aveva ancora ammesso combinazioni di due atomi di un radicale con 1 3 o 5 di ossigeno; l'avversione ad ammettere le formule  $Fe_2O_3 Cu_2O$  dovette poi sempre più scemare dopo avere adottato le formule degli ossiacidi dell'azoto, dell'arsenico del fosforo e del cloro.

Inoltre le formule  $Fe_2O_3$   $Al_2O_3$   $Mn_2O_3$   $Cr_2O_3$ , indicando 3 atomi di ossigeno negli atomi composti di questi ossidi che come acidi combinavansi ad altri ossidi, continuavano a soddisfare alla regola prediletta del rapporto tra l'ossigeno degli acidi e delle basi.

Si direbbe dunque a ragione che il sistema dei pesi atomici corrispondenti alle formule delle basi energiche MO, durava nella mente di Berzelius per inerzia, non essendo più collegato ad alcuno dei suoi convincimenti scientifici. Dopo la legge dei calorici specifici di Petit e Dulong questa inerzia fu scossa, ed appena si uni l'argomento della composizione dei cromati nei quali l'ossigeno dell'acido era tre volte quello della base come nei solfati, Berzelius si decise ad abbandonare le formule degli ossidi sifi' allora usate ed adottare quelle con cui all'ossido ferrico ed ai suoi isomorfi attribuiva 2 atomi di metallo e 3 di ossigeno, ed all'ossido ferroso al ramico o a tutti gli ossidi dello stesso gruppo e per estensione a tutte le basi energiche due atomi di metallo per uno di ossigeno. Ciò egli annunziò nel rendiconto dei progressi della chimica del 1828 colle seguenti parole: (1)

Nell'occasione del riordinamento dei miei elementi di chimica
per una nuova edizione tedesca che se ne fa a Berlino, ho fatta
una rivisione di tutte le circostanze che possono servire come
norme alla determinazione dei pesi relativi degli atomi dei corpi
semplici.

Non è sufficiente di conoscère con una certa sicurezza le quantità relative secondo le quali i corpi si uniscono reciprocamente
in questo o in quel composto; ma dobbiamo spingerci ancor oltre. Bisogna scoprire quale è l'unità di ognuno di quei corpi nella
serie delle proporzioni multiple, quale è l'atomo nella teoria
dei corpuscoli. Quei pochi chimici che si occuparono di questo
argomento, hanno ammesso che nella combinazione dei corpi si
unisce a preferenza un atomo con un atomo, e perciò che quando
un corpo combustibile si è unito all'ossigeno in una sola proporzione, tale proporzione deve essere di un atomo del radicale
per un atomo di ossigeno.

Io già nella parte terza c'el mio libro (Lärbok i Chemien Stockholm 1818, p. 100.) nella discussione di questo argomento ho
mostrato non potersi ammettere che ciò conducesse con una certa
sicurezza ad un risultato posito, e che i risultati dedottine non di
rado dovevano essere incerti, senza che ce ne potessimo avvedere; e
che vi sono rapporti nella recipraca unione dei corpi specialmente
ossidati, che sembrano di essere determinati dal numero p. e. di atomi di ossigeno negli ossidi e negli acidi, e che dovranno essere presi
in esame. Per la osservazione di queste circostanze sono, come spero,

(1) Jahres-Bericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften-von J. Berzelius-Tübingen 1828 p. 67. riuscito a stabilire con una quasi piena certezza e con pochissime
eccezioni il numero degli atomi di ossigeno nei corpi inorganici ossidati. Rimane però al contrario sempre una incertezza
rigvardo al numero degli atomi dei corpi combustibili. Comparando le proporzioni secondo le quali questi entrano nei composti è possibile di pervenire sino al punto di potere determinare
con una certa sicurezza, che la proporzione trovata rappresenta sia uno sia due atomi del radicale; però senza potere decidere con certezza quale dei due casi. Fra questi due casi bisognava
però scieglierne uno per la formazione delle formole e dei numeri, e a me sembrò preferibile il più semplice, cioè un atomo.
D'allora in poi sono stale scoperte parecchie circostanze da
potere servire come norma in questo giudizio, le quali io prendeva subito in diligente considerazione per comparare e provare
il giudizio che doveva risultarne.

• Tali circostanze sono: La relazione osservata da Dulong e • Petit fra i pesi atomici ed i calorici specifici (Jahresb 1822 p. 19), • per la quale moltiplicando il peso atomico da me dato pel ca-· lorico specifico dei corpi, pei quali era stato determinato, si ot-« teneva o lo stesso prodotto, o il doppio di esso o alle volte una • frazione: dalle quali ricerche sembrò seguirne che diversi dei • pesi dati per un atomo in realtà erano il peso di due atomi. 2) « La nota seoperta di Mitscherlich che corpi composti dello stesso • numero di atomi egualmente legati, assumono egual forma cri-• stallina, per cui essendo dimostrata la composizione atomica di • un solo corpo, appartenente ad una delle serie isomorfe di Mit-« scherlich, si poteva ammettere come conosciuta per tutti gli al- tri. 3) Comparazione fra le serie di ossidazione dell'azoto e del cloro da una parte, e del manganese e cromo dall'altra, dove « è molto probabile che la serie di ossidazione sia la stessa per · le due classi, mancando però nel manganese il primo e nel cro-• mo i primi due termini. P. es. nell'ossido di cromo è noto che « sono contenuti 3 at. di ossigeno. L'acido cromico per la mede-« sima quantità di cromo contiene il doppio di ossigeno che l'os-« sido, e perciò deve conseguentemente contenerne 6 atomi; ma • nei suoi sali neutri satura una quantità di base il cui ossigeno « è 1/2 di quello dell'acido, come avviene per tutti gli acidi con « tre atomi di ossigeno. Per porre in armonia questo, fatto con · la proporzione multipla fra la quantità di ossigeno contenuta • nell'ossido e quella contenuta nell'acido, il caso più probabile

da ammettersi è che l'acido risulti da 3 at. di ossigeno ed un
atomo di cromo, e l'ossido di 3 atomi di ossigeno e 2 atomi
di cromo. Ma con l'ossido di cromo sono isomorfi quello di manganese, quello di ferro e l'allumina, e perciò bisogna anche ammettere che in questi, pei quali io già credeva contenessero 3 atomi di ossigeno, siano contenuti 2 atomi del radicale. Ma però
se l'ossido di ferro consta di 2Fe+30, allora l'ossidulo di
ferro deve essere formato da Fe+0, e l'intera serie degli ossidi
isomorfi con esso deve pure risultare da un atomo di radicale
e uno di ossigeno. Comparando ora questi risultati colle ricerche di Dulong e Petit sulla relazione dei calorici specifici coi
pesi atomici si perviene (ad eccezione del cobalto e dell'argento,
che mostrano una relazione più complicata) esattamente allo
stesso risultato.

• In conseguenza di questi risultati credo necessario di dovere • ridurre a metà i pesi atomici di una gran parte dei corpi, per · lo che la maggior parte delle più fortibasi saline viene ridotta · alla composizione più semplice di un atomo di radicale con uno • di ossigeno, ed in conseguenza pure i loro sali ad un atomo di acido • e uno di base. In tal modo furono anche considerate da parecchie • prima che fosse conosciuto più di uno o due gradi di ossida-• zione, nei quali l'ossigeno si comportava = 1:2 = 1:3. É cer-• tamente fortuna di scoprire la verità; però il suo valore comin-• cia solo quando può mostrarsi ch'essa era tale. Relativamente • a ciò bisogna dire che pur troppo la certezza delle vostre cono-« scenze era a tal punto che noi dovevamo ancora attenerci alla • maggiore probabilità. Con questo cambiamento nei pesi atomici • dei corpi semplici si ha pure un mutamento in quelli dei corpi « composti, il quale però nel maggior numero dei casi è tale da « fare ammettere che pesi atomici dati nella tabella da me redatta · formano due atomi per lo che nelle formole composte si usa • solo di fare il cambiamento che le lettere rappresentanti l'ele-« mento elettro-positivo, si considerano come il simbolo di due • atomi. Riguardo ai calcoli di proporzione per i quali esse ta-· belle sono compilate, questi mutamenti non hanno alcuna in-• fluenza sulla esattezza dei numeri calcolati. Prima di introdurre · queste idee mutate nella mia opera le ho fatto note in un gior-« nale scientifico tedesco, da dove perciò, come pure dalla terza • parte ora apparsa dell'edizione tedesca del mio libro, possono · levarle nell'avvenire: voglio dar qui posto solamente ad un elenco

- 74

581

dei pesi atomici dei corpi combustibili e dei loro ossidi, come.
pure della costituzione atomica degli ultimi.

Relativamente alle formole si presenta ora la necessità di un
simbolo per gli atomi doppi cioè pel caso in cui si abbia un
ossido formato di due atomi del radicale e di uno di ossigeno.
Il raddoppiamento della lettera che sarebbe la cosa più semplice,
sovente non può leggersi molto facilmente, perciò ho adottato
di porre una sborra ai due terzi della lettera rappresentante
l'atomo quando esso deve servire a rappresentare due atomi,
p. e. HO=H<sup>2</sup>O, acqua, NH<sup>3</sup>=N<sup>2</sup>H<sup>6</sup>, ammoniaca. Nella tabella che
segue la prima colonna contiene il nome, la seconda la formola,
la terza il peso atomico comparato al peso dell'ossigeno come
unità e la quarta il peso atomico, se si prende per unità l'idrogeno. Da questa tavola può vedersi come le analisi che in
modo fondamentale possono ora considerarsi come le più esatte,
concordino con l'idea che i pesi atomici siano giustamente multipli di quelle dell'idrogeno ».

Siegue quindi la novella tavola dei pesi atomici:

L'isomorfismo dei cromati dei manganati coi solfati e seleniati e dei perclorati coi permanganati giungeva dunque a tempo per dare più solido appoggio alla nuova tavola dei pesi atomici, e cresceva la fiducia del chimico svedese nella teoria atomica e nelle due scoverte di Petit e Dulong e sopratutto in quella di Mitscherlich.

Il sistema dunque dei pesi atomici degli elementi e delle formule dei composti adottati di Berzelius dopo il 1828, posando tuttavia sulla base di lui creduta incrollabile del dualismo additivo elettro-chimico, mirava a conciliare tutte le analogie chimiche coi dati forniti dall'isomorfismo e dai calorici specifici.

E le considerazioni dedotte da questi due ultimi ordini di fatti poco a poco, e quasi insensibilmente si vennero poi sostituendo a quelle dedotte dalle densità gassose degli elementi, le quali dopo i risultati ottenuti'da Dumas e da Mitscherlich perderono anche nell'animo di Berzelius quella piena confidenza che vi aveva riposto sulle prime.

Questo disegno, appena abbozzato nel 1828. non fu però abbastanza compito che dopo i memorabili lavori di Regneault sui calorici specifici.

Sin'allora furono invero molte lacune, qualche inconseguenza, e diverse sconnessioni tra le varie parti del sistema dei pesi atomici e delle formule del chimico svedese. Ne accennerò qui le più importanti.

1º Coi pesi atomici adottati da Berzelius dopo il 1828 dei 18 corpi semplici di cui Dulong e Petit avevano pubblicato i calorici specifici per dimostrare la loro legge, soltanto 8 cioè il solfo, il piombo, il zinco il rame, il nichel, il ferro, l'oro e lo stagno soddisfacevano sufficientemente tale legge, il platino dava un prodotto alguanto più elevato degli altri; non soddisfacevano poi affatto la legge il cobalto ed il tellurio i cui pesi atomici erano stati fissati da Berzelius fondandosi sopra i più solidi argomenti tratti dall'isomorfismo e da non dubbie analogie chimiche, l'argento al quale egli avea voluto assegnare un peso atomico doppio di guello che corrispondeva al calorico specifico per il solo motivo di dare al suo ossido la formola AgO simile a quella adottata per tutte le altre basi energiche, finalmente il bismuto il cui calorico specifico aveva condotto Berzelius ad un peso atomico corrispondente alla formola del primo ossido Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> che egli però abbandonò dopo per esprimere in modo semplice la composizione di un nuovo ossido descritto ed analizzato da Stromeyer.

Si allontanava anche alquanto dalla legge l'antimonio di cui Petit e Dulong avevano determinato il calorico specifico nelle prime loro ricerche, e secondo le notizie di Berzelius anche l'arsenico il cui calore specifico fu determinato ma non pubblicato dai due fisici francesi.

2. Inoltre le formule adottate per gli ossidi di argento, di potassio e sodio. AgO, KO NaO, erano non solo in contradizione col calorico specifico dell'argento ma anche coi fatti d'isomorfismo.

Difatti il Mitscherlich avendo nei numerosi suoi lavori percorso quasi tutto il vasto campo che la sua scoverta aveva aperto alla chimica, non avea mai incontrato alcuno caso d'isomorfismo trai composti o derivati degli ossidi di argento di potassio e sodio con quelli dei corrispondenti ossidi di calcio, zinco rame ecc. ecc. non ostante che stando al sistema di Berzelius dovessero supporsi fatti dallo stesso numero di atomi. Sin dalla prima memoria il Mitscherlich si era accorto di questo distacco tra gli uni e gli altri ossidi (1).

Egli invece confermò e generalizzò l'isomorfismo trai composti di argento e quelli corrispondenti di sodio scoverto da Heeren ne-

(1) Ann. de Chim. et de Phys, (1820) t. 14 p. 186.

gli iposolfati, aprendo la via alla spiegazione del perchè rare volte gli uni e gli altri sono isomorfi con quelli di potassio e di ammonio sia pella tendenza che hanno a cristallizzare con diverso numero d'atomi di acqua, sia anche per dimorfismo. Però nei fatti raccolti da Mitscherlich non vi era alcun argomento che chiarisse in che cosa consistesse la differenza tra la costituzione degli ossidi di argento e dei metalli alcalini e quella della calce e dello barite; i fatti su cui posava la legge di Petit e Dulong erano così scarsi e l'eccezione del cobalto e del tellurio così evidente, che questa legge, non ostante fosse stata accolta con favore da Berzelius. pure non prese nel di lui animo tale ascendente da dare agli argomenti dedotti dalla sua applicazione forza maggiore che a quelli dedotti dalla analogia nel comportamento chimico tra gli alcali, l'ossido di argento e le altre basi energiche; e perciò egli continuò a riguardar gli uni al pari delle altre come contenenti lo stesso numero di atomi di metallo e di ossigeno.

3. La formola BiO assegnata all'ossido di bismuto dopo la composizione pubblicata da Aug Stromeyer di un nuovo ossido, non solo urtava contro la legge dei calorici specifici, ma altresì contro le analogie chimiche avvicinando l'ossido di bismuto all'ossido di piombo ed alle altre basi energiche colle quali non aveva alcuna somiglianza, e distaccandolo dall'ossido di antimonio col quale solo qualche analogia pur si intravvedeva anco prima che fosse confermata da fatti d' isomorfismo ; poi dopo che da Philipps fu provato l' isomorfismo del solfuro di antimonio con quello di bismuto, la formula BiO divenne una profonda stonata nel sistema di Berzelius.

4. Che i radicali degli ossiacidi anidri del cloro e però anche del bromo e jodo fossero due atomi (ossia un'atomo doppio) era dimostrato dall'isomorfismo dei permanganati coi perclorati; era altresi dimostrato che l'acido arsenico e fosforico dovessero avere formule simili, ma che i radicali di questi acidi anidri e di quelli dell'azoto dovessero considerarsi come due atomi non era ancora affatto dimostrato da alcun argomento tratto nè dall'isomorfismo nè dai calorici specifici; il calorico specifico dell'arsenico non fu da Petit e Dulong pubblicato e a quel che asseri Berzelius non soddisfaceva alla legge; un principio di prova indiretta si sarebbe potuto avere dal calorico specifico dell'antimonio per le analogie che si lasciavano pure allora intravedere tra i composti di questo metallo con quelli dell'arsenico, ma la cifra ottenuta per calorico spe-

••

cifico dell'antimonio parve a Petit e Dulong tanto poco d'accordo colla loro legge che essi non la compresero nella tavola che dimostrava tale legge.

L'inconveniente di questo difetto di prove tratte dai due nuovi criterii, dell'isomorfismo e dei calorici specifici, in appoggio dei pesi atomici attribuiti al fosforo ed all'arsenico si fece più manifesto, dopo che Dumas e Mitscherlich determinando le densità allo stato gassoso dell'arsenico e del fosforo le trovarono, contro ogni aspettativa, doppie di quelle che corrispondevano ai pesi atomici di Berzelius. A ragione allora disse Dumas : se la ipotesi di egual numero di atomi in eguali volumi gassosi dei corpi semplici è vera, allora i pesi degli atomi dell'arsenico e del fosforo devono essere doppii di quelli ammessi dal chimico svedese, cioè i radicali degli acidi di questi due elementi devovono essere unici' atomi, e perciò, i loro composti coll'ossigeno e coll'idrogeno devono essere scritti  $PO_3 PO_5 PH_6$ , mentre che quelli corrispondenti dell'azoto devono continuare ad essere scritti  $N_2O_3 N_2O_5 N_2H_6$ .

Il Berzelius non volle distaccare i composti del fosforo e dell'arsenico, da quelli dell'azoto e come dissi sopra (p. 309) continuò a considerare come atomi doppii le quantità di essi contenenute negli acidi, fondandosi sopra una regola abbastanza arbitraria, che cioè ogni acido anidro a 5 atomi d'ossigeno, parimenti che l'acido iposolforico  $S_2O_5$ , contiene due atomi del radicale, e limitando, cosa invero poco logica, la ipotesi della proporzionalità delle densità gassose ai pesi atomici a quelli elementi che sono gassosi nelle ordinarie condizioni di temperatura e pressione.

Gli studii di Regnault sui calorici specifici colmarono alcune di coteste lacune, introducendo nei pesi atomici di Berzelius poche modifiche fecero sparire alcune delle anomalie ora rammentate collegando meglio l'un l'altro le varie parti del sistema di tali pesi atomici, e riescirono all'importante risultato che le conclusioni tratte dai calorici specifici dei corpi semplici e dei composti riguardo ai pesi atomici dei primi e il numero relativo di atomi nei secondi sono di accordo con quelle tratte sullo stesso soggetto dai fatti di isomorfismo, tranne che nel boro, nel silicio e nel carbonio.

Questo accordo è stato poi sempre meglio confermato dal corso ulteriore della scienza.

Continuando per tal via lo sviluppo del sistema dell'applicazione della teoria atomica alla chimica intrapreso da Berzelius, si venne a quei pesi atomici degli elementi che oggi sono accettati dalla più grave parte dei chimici e a quelle fomule dei composti, nelle quali non dovette togliersi che ciò che era conseguenza del pregiudizio del dualismo additivo elettrochimico, per divenire quelle usate ora dai seguaci del così detto sistema unitario.

E l'isomorfismo ed i calorici specifici hanno anche essi prestato qualche argomento in favore di questi mutamenti introdotti e perciò contro il dualismo additivo.

Le quali cose io spero sorgeranno chiaramente dal seguito del mio discorso.

#### Sopra l'asione del bromo sull'etere etilbensilico;

#### del Dr. E. PATEBNO<sup>\*</sup>

Nell'ultimo numero dei resoconti della società chimica di Berlino, si trova una memoria del signor F. Sintenis, della quale ho dato il sunto a p. 537 di questa *Gazzetta*, relativa all'azione del cloro sopra alcuni eteri benzilici. Leggendo questa memoria rimasi sorpreso dal fatto che il Sintenis non aveva ottenuto del cloruro di benzile fra i prodotti dell'azione del cloro sull'etere etilbenzilico, giacchè io che da circa tre anni avevo esaminato l'azione del bromo sullo stesso composto, avevo separato dai prodotti della reazione una considerevole quantità di bromuro di benzile che avevo allora trasformato in benzilammine. Ho creduto perciò di ripetere e completare queste esperienze e ne pubblico ora i risultati.

Ho preso gr. 400 di etere etilbenzilico puro, bollente a  $185^{\circ}$ , e tenendolo raffreddato con acqua vi ho aggiunto per piccole porzioni gr. 120 di bromo, cioè nel rapporto di Br<sub>2</sub> per una molecola dell'etere ; ad ogni nuova aggiunzione di bromo si manifestava una reazione non molto energica accompagnata da lievissima elevazione di temperatura ; però il colore del bromo non svanì nemmeno lasciando a sè stesso il prodotto della reazione per 12 ore: scorso questo tempo distillai frazionatamente dividendo il prodotto in tre parti, la prima da 40 a 100° del peso di gr. 70 ; la seconda da 100 a 210° di gr. 100; la terza da 210° a 250° di gr. 40: quest'ultima pel raffreddamento si rapprende in una massa cristallina. Durante la distillazione si svilupparono continuamente vapori di acido bromidrico, e rimase nell'apparecchio una piccola quantità di un residuo bruno carbonoso.

La prima parte distillata fra 40 e  $100^{\circ}$  era un poco colorata dal bromo e conteneva disciolto molto acido bromidrico; la agitai con una soluzione diluita di potassa, poi lavai con acqua, asciugai col cloruro di calcio fuso e distillai; il punto di ebollizione mantenutosi per tutta la durata della distillazione fra 40°,5 e 41°, e l'odore non mi lasciarono alcun dubbio che questo corpo fosse del bromuro di etile.

Passai dopo ciò all'esame della seconda porzione, cioè di quella bollente a 100-210°; cominciai con agitarla col bisolfito sodico in soluzione piuttosto diluita, con che una parte vi si combinò rimanendo sciolta nel liquido ed una parte rimase allo stato oleoso; separai quest'ultima parte e dalla soluzione del solfito potei ottenere pel trattamento col carbonato sodico dell'aldeide benzoica in quantità non trascurabile, la quale fu poi trasformata in acido benzoico, il cui punto di fusione fu trovato a 120° precisamente: l'aldeide benzoica ottenuta era gr. 15 circa. La porzione non combinatasi al bisolfito fu lavata replicate volte con acqua, e poi distillata in una corrente di vapor acqueo; l'olio trasportato fu seccato sul cloruro di calcio fuso e distillato; il suo punto di ebollizione mantenutosi con una costanza rimarchevole a 200° e il suo odore irritantissimo non lasciavan dubbio che fosse del bromuro di benzile, il quale bolle secondo Kekulé a 201°; per accertarmene lo trasformai in benzilammine ed in acetato, corpi facilmente riconoscibili.

La terza porzione infine bollente sopra 210° fu riconosciuta come *bromuro di benzoile*. Infatti bollita con acqua si trasforma in acido bromidrico ed in acido benzoico, il quale fu riconosciuto al suo punto di fusione (120°) ed all'analisi del sale di argento : inoltre scaldata con alcool assoluto in tubi chiusi forni benzoato di etile.

Il bromuro di benzoile da me ottenuto è una sostanza di odore irritante che bolle scomponendosi parzialmente fra 220 e 250°; distillato in un apparecchio senza turaccioli di sughero si presenta come un olio appena colorato in giallo che pel raffreddamento si rapprende in una massa bianca formata da laminette cristallinè splendenti ; il suo punto di fusione sembra collocato a 80°, ma non ho potuto determinarlo con esattezza; nell'acqua fredda è insolubile, però scaldando si scioglie facilmente ed allora pel raffreddamento della soluzione si separa dell'acido benzoico ben cristallizzato; dall'etere anidro può aversi cristallizzato in belle laminette. Il bromuro di benzoile, da Liebig e Wöhler, era stato descritto come una massa molle, semifluida formata da largl.e foglie cristalline di color brunastro.

Da quanto ho narrato risulta che i prodotti ottenuti per l'azione del bromo sull'etere etilocnzilico, all'ordinaria temperatura, sono: aldeide benzoica, bromuro di benzoile, bromuro di benzile, bromuro di etile ed acido bromidrico. La reazione può quindi interpretarsi supponendo che in un primo stadio il bromo formi aldeide benzoica, acido bromidrico, e bromuro di etile come è indicato dall'equazione:

# $C_6H_5.CH_2.O.C_2H_5 + Br_2 = C_6H_6.CHO + HBr_5 + C_2H_5Br =$

e che successivamente, l'aldeide benzoica formatasi, per l'azione del bromo fornisca il bromuro di benzoile, mentre che l'acido bromidrico, che prende origine in questa come nella precedente reazione, agisca allo stato nascente sopra un'altra porzione dell'etere etilbenzilico scomponendolo in bromuro di benzile, bromuro di etile ed acqua, la quale si forma infatti e passa alla distillazione insieme all'aldeide benzoica ed al bromuro di benzile. Quest'ultima reazione si esprime come segue:

 $\mathbf{C_6H_5}.\mathbf{\acute{C}H_2}.\mathbf{0}.\mathbf{C_2H_5} + \mathbf{2HBr} = \mathbf{C_6H_5}.\mathbf{CH_2Br} + \mathbf{C_2H_5}Br + \mathbf{H_2O}.$ 

Non posso infine terminare questa nota senza ringraziare il signor Michele Fileti, preparatore in questo laboratorio chimico, per l'ajuto fornitomi nella esecuzione delle esperienze narrate.

Laboratorio dell'Università di Palermo, 10 settembre 1871.

#### Sintesi di un nuovo fenol;

#### **del Dottor E. PATERNO'**

L'anno scorso A. Jena (1) per la distillazione secca del difenilacetato baritico ottenne un idrocarburo  $C_{43}H_{42}$ , del quale rappresentava la costituzione colla formola di struttura  $C_6H_5$ . $CH_2$ . $C_6H_5$ . Recentemente Th. Zincke (2) riusciva a produrre questo medesimo idrocarburo per una reazione altrettanto nuova che importante, facendo agire il cloruro di benzile sulla benzina in presenza di alcuni metalli.

Guidato dalla grande simiglianza che si presenta nel comportamento chimico degli eteri dei fenoli cogli idrocarburi aromatici, ho applicato quest'ultima reazione a fare la sintesi di una nuova serie di fenoli, ed ho fatto agire per il momento il cloruro di benzile sopra il fenato metilico in presenza dello zinco.

Quando si mischia cloruro di benzile e anisol in quantità equivalenti e si scalda un poco il miscuglio, in presenza della tornitura di zinco, non tarda a manifestarsi una reazione molto energica accompagnata da uno svolgimento abbondante di gas acido cloridrico; cessato questo si fa bollire un poco, poi si separa il liquido dallo zinco e lo si sottopone alla distillazione. Allora passano in principio un poco di anisol e di cloruro di benzile, rimasti inalterati, e la temperatura s' innalza quindi rapidamente sin verso 300°, ove distilla un olio limpido, più pesante dell'acqua, e perfettamente trasparente, il quale dopo essere stato rettificato mi ha dato all'analisi numeri che conducono alla formola  $C_{4z}H_{4z}O$ .

Questo composto deve considerarsi come l'etere metilico di un nuovo fenol, e può rappresentarsi la sua costituzione colla formola:

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie t. CLV, 86.

(2) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. IV, p. 298 e Gazzetta chimica italiana vol. 1, p. 283.

la quale è confermata dal fatto che esso fornisce joduro di metile, quando viene scaldato con acido jodidrico in tubi chiusi a 150°.

In quest'ultima reazione si forma pure un olio pesante volatile ad alta temperatura, solubile nella potassa con un bel colore verde, e che si rapprende dopo essere stato purificato per distillazione in lamine cristalline piuttosto grandi; esso è probabilmente il nuovo fenol allo stato di libertà. Il medesimo fenol sembra anche prodursi direttamente scaldando cloruro di benzile, fenol ordinario e zinco.

Io mi trovo attualmente occupato a preparare questi prodotti su grande scala per poterne fare uno studio più completo, e potere nello stesso tempo esaminare i numerosi e svariati derivati a cui possono dare origine, c mi riserbo di pubblicare ulteriormente i risultati di queste esperianze.

Palermo 20 novembre 1871

#### Asione del bromocloruro di fosforo sopro il clorale;

#### del Dr. E. PATERNò

Alcuni anni or sono ho mostrato che per l'azione del percloruro di fosforo sul clorale si forma sostituendosi due atomi di cloro all'ossigeno un derivato clorurato del dimetile della formola  $C_2HCl_5(1)$ ; ho ora sottomesso il clorale anche all'azione del clorobromuro di fosforo  $PhCl_3Br_2$ , il quale, come hanno mostrato Friedel e Ladenburg (2), si comporta relativamente ai composti organici ossigenati come il pentabromuro corrispondente, ed ho ottenuto infatti per tal modo un derivato clorobromurato del dimetile, la cui costituzione deve rappresentarsi, in seguito al suo modo di formazione, colla formola  $CCl_3CHBr_2$ .

Il clorobromuro necessario a queste esperienze fu preparato facendo gocciolare lentamente il bromo sul tricloruro di fosforo contenuto in un vase esternamente raffreddato con neve, e si presenta sotto forma di lunghi aghi prismatici di un bel colore rosso, che alla temperatura ordinaria si fondono in un liquido bruno rossastro.

- (1) Giornale di Scienze Naturali ed Economiche, vol. V, p. 117.
- (2) Annales de Chimie et de Pysique [4] t. 16, p. 255.

Al bromocloruro di fosforo contenuto in un pallone, che si poteva congiungere ad un refrigerante ascendente, ho aggiunto la equivalente quantità di clorale puro e anidro; il tutto si mischiò con una leggera elevazione di temperatura formando un liquido omogeneo. Per completare la reazione ho scaldato un poco ed ho fatto bollire per alcuni minuti il liquido bruno; poi lo ho abbandonato per una notte a sè stesso, e ho poscia aggiunto una grande quantità di acqua, la guale determina la separazione di un olio pesante, ed ho quindi distillato con una corrente di vapore che trasporta completamente tutta la sostanza oleosa, la guale si presenta allora come un olio perfettamente trasparente di un odore piuttosto aggradevole. Dopo averlo seccato sul cloruro di calcio fuso lo ho sottomesso alla distillazione : cominciò a bollire al di sopra di 100º e passò una piccola quantità sino a 150°, poi la temperatura s'innalzò rapidamente e distillò quasi tutto fra 190 e 210°, però scomponendosi parzialmente, e colorandosi fortemente in giallo rossastro, a causa di un poco di bromo posto in libertà. Allora fui obbligato a lavare il prodotto con una soluzione diluita di potassa prima, quindi con acqua, e dopo averlo disseccato ne operai la purificazione per distillazioni frazionate sotto una debole pressione. Così purificato ha dato all'analisi i seguenti risultati che confermano la formola C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>Br;

	Teoria	Esperienza
Cloro	36,53	36,65
Bromo	54,88	54,37
	91,41	91,02

La determinazione di cloro e bromo fu fatta col processo di Garius scaldando in tubi chiusi con nitrato di argento e acido nitrico la sostanza, pesata precedentemente dentro una bollicina di peso anch'esso conosciuto : per la completa trasformazione bisognò scaldare per 6 ore fra 220 e 240 gradi.

Il composto  $C_2HCl_3Br_2$  è un liquido perfettamente scolorito e trasparente che rifrange fortemente la luce; alla luce diffusa si conserva senza scomposizione sensibile, però esposto all'azione dei raggi solari diretti si altera prontamente colorandosi in giallo; ha un odore aggradevole e in qualche modo canforato; si scioglie bene nell'alcool e nell'etere, ed è insolubile nell'acqua : raffreddato in un miscuglio di sale e neve non si solidifica; alla pressione ordinaria dell'atmosfera bolle scomponendosi in parte verso 200 gradi, mentre ad una pressione variabile fra i 14 e i 15 millimetri distilla senza menomamente alterarsi alla temperatura di 93-95°; è trasportato anche senza alterazione dal vapor d'acqua. Esso è molto pesante ed il cloruro di calcio fuso vi galleggia; la sua densità, relativa all'acqua a 4°, fu trovata come segue:

a 
$$0^{\circ} = 2,317$$
  
a  $19^{\circ},5 = 2,295$   
a  $99^{\circ},8 = 2,129$ 

Di questo composto ho pure determinato l'indice di rifrazione per le linee D,  $h_4$  ed F, ed i risultati ottenuti sono raccolti nel seguente quadro, ove è pure indicata la temperatura dell'osservazione (1):

	D ·		h <sub>4</sub>	F	
Tempera- tura	Indice di rifrazione	Tempera- tura	Indice di rifrazione	Tempera twra	Indice di rifrazione
25°,7	1,52991	26°,2	1,53408	27°,75	1,53637

Infine mi resta ad aggiungere che il composto  $C_2HCl_3Br_2$  è violentemente attaccato da una soluzione alcoolica di potassa, con formazione di cloruro potassico, e di una sostanza oleosa di odore aromatico che passa alla distillazione fra 143 e 160° e che probabilmente deve contenere il composto  $C_2Cl_2Br_2$ , ma certamente mischiato con altri prodotti che contemporaneamente si sono formati nella reazione; e che a causa della piccola quantità di prodotto mi è stato impossibile di separare per distillazioni frazionate.

(1) L'apparecchio adoperato per queste determinazioni è un magnifico strumento appartenente al Gabinetto di fisica della nostra Università, e debbo alla cortesia dell'egregio prof. Blaserna il permesso di averlo potuto usare.

### Sopra due nuovi clorobromuri di carbonio; del Dr. E. PATERNO'

Argomento di questa nota sono due clorobromuri di carbonio, che si ottengono l'uno per l'azione del bromo sul cloroformio, l'altro per quella del bromo sul  $C_2HCl_5$ .

Azione del bromo sul cloroformio. Scaldando un miscuglio di bromo e di cloroformio, nel rapporto dei pesi delle loro molecole, per 6 ad 8 ore in tubi chiusi alla temperatura di circa 200°, si osserva all'apertura dei tubi un abbondante svolgimento di gaz, mentre il bromo è per la più gran parte svanito. Riunendo i prodotti di un considerevole numero di tubi, lavando la sostanza oleosa che si ottiene prima con acqua alcalina, quindi con acqua pura, e distillandola dopo averla seccato sul cloruro di calcio fuso, si può ottenere per una serie di distillazioni frazionate un liquido che bolle alla temperatura di 104° e che ha dato all'analisi risultati che conducono alla formola  $CCl_3Br.$  Infatti :

I. gr0,4796 di sostanza fornirono gr. 1,475 di miscuglio di cloruro e bromuro di argento, e gr. 0,0064 d'argento;

II. gr. 0,3652 di sostanza fornirono gr. 1,0964 di miscuglio di cloruro e bromuro d'argento, e gr. 0,024 d'argento;

III. gr. 4,0964 del miscuglio di cloruro e bromuro di argento trattati col cloro perdettero gr. 0,783;

	I	II	III	Teoria
Cloro e bromo	93,31	93,37		93,95
Cloro	_		53,62	53,65
Bromo			39,75	40,30

Le determinazioni che precedono furono eseguite col processo Carius, scaldando per 4 ore fra 130 e 150°.

Questo clorobromuro di carbonio, corrispondente al percloruro, è un liquido trasparente e mobilissimo; recentemente distillato è perfettamente incoloro, ma per l'esposizione alla luce anche diffusa si scompone mettendo bromo in libertà; ha un odore etereo aggradevole, molto simile a quello del cloroformio e del percloruro di carbonio; si scioglie nell'alcool e nell'etere. La temperatura di 594

sua ebollizione corretta fu trovata a 104°,3 sotto la pressione ridotta a 0° di mm.757,9: il suo peso specifico è:

> a  $0^{\circ} = 2,058$ a  $19^{\circ},5 = 2,017$ a  $99^{\circ},8 = 1,842$ .

Nell'azione del bromo sul cloroformio insieme al  $CCl_3Br$  si forma in piccola quantità un altro prodotto che bolle a temperatura più alta e che è probabilmente il clorobromuro  $CCl_3Br_2$ , formatosi dal precedente per l'azione dell'acido bromidrico in seguito ad una reazione simile a quella che il prof. Lieben ha osservato nell'azione dell'acido jodidrico sopra i cloruri organici.

Azione del bromo sul dimetile pentaclorurato. Il C<sub>2</sub>HCl<sub>5</sub> adoperato per questa esperienza era perfettamente puro e proveniva dall'azione del percloruro di fosforo sul clorale. Esso si mischia col bromo senza reazione alla temperatura ordinaria formando un liquido omogeneo di colore rosso; però se si scalda in tubi chiusi sopra 200° si produce una quantità abbondantissima di gaz, mentre il miscuglio liquido si trasforma in una sostanza solida cristallizzata in belle lamine larghe, appena colorate dal bromo; questo prodotto solido decantato da un poco di liquido che lo inumidisce e lavato con una soluzione diluitissima di potassa può purificarsi per cristallizzazione dall'alcool o dall'etere in cui è solubilissimo. Si ottiene allora sotto forma di cristalli ben difiniti che si confondono all'apparenza con quelli del, sesquicloruro di carbonio; ha un odore canforato caratteristico simile a quello del 'sesquicloruro; scaldato si scompone senza fondere nè volatizzarsi, mettendo del bromo in libertà. - All'analisi ha fornito i seguenti risultati:

I. gr. 0,2643 di sostanza scaldata con acido nitrico e nitrato di argento dietro il processo di Carius in tubi chiusi a 220-250°, fornirono gr. 0,7474 di miscuglio di cloruro e bromuro di argento e gr. 0,0133 di argento;

II. gr. 0,7474 di miscuglio di cloruro di bromuro di argento per l'azione del cloro subirono una perdita di 0,0694.

Questi numeri danno la seguente composizione centesimale :

	Ι	II
Cloro e bromo	92,22	
Cloro	—	`43,42
Bromo		48,80

la quale conduce alla formola C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, che richiede:

Cloro e bromo	92,63
Cloro	43,55
Bromo	49,08

La formazione di questo composto per l'azione del bromo sul dimetile pentaclorurato può spiegarsi supponendo che si formi prima il  $C_2Cl_5Br$ , come era da prevedersi, e che tale composto ad alta temperatura faccia un doppio scambio con l'acido bromidrico che contemporaneamente prende origine producendo acido cloridrico ed il  $C_2Cl_5Br_2$ .

Un clorobromuro di carbonio della stessa formola è stato ottenuto molto tempo addietro da Malaguti per la combinazione del bromo col protocloruro di carbonio, però io credo molto probabile che il composto da me preparato sia semplicemente isomero con quello del Malaguti, e che debba rappresentarsene la costituzione colla formola:

## CCl<sub>3</sub> | CClBr<sub>2</sub>,

mentre quello di Malaguti è evidentemente ·

## CCl<sub>2</sub>Br | CCl<sub>2</sub>Br.

Infine mi resta a dire che l'illustre prof. A. Scacchi, che ha avuto la compiacenza di esaminare i cristalli del mio clorobromuro  $C_2Cl_4Br_2$  e paragonarli a quelli del sesquicloruro di carbonio, ha riconosciuto che questi composti sono perfettamente isomorfi.

Digitized by Google

Ĺ

sul bromuro di etilidene; di E. PATÉRNO' e G. PISATI

Nel 1857 Wurtz (1) scopriva, contemporaneamente a Geuther (2), che per l'azione del percloruro di fosforo sull'aldeide si forma un composto  $C_2H_4Cl_2$ , isomero del liquido degli olandesi, al quale venne successivamente dato dal prof. Lieben il nome di cloruro di etilidene. Due anni dopo lo stesso Wurtz (3) in un lavoro pubblicato insieme a Frapolli, otteneva per l'azione del perbromuro di fosforo sull'aldeide un composto pochissimo stabile, al quale più per analogia che per attento esame, attribuiva la composizione e la costituzione del bromuro di etilidene. Successivamente delle esperienze fatte sul cloruro di etile clorurato e sul bromuro di etile bromurato, le quali dimostravano l' identità del primo col cloruro di etilidene, mentre mostravano che il secondo era un composto del tutto diverso da quello descritto da Wurtz e Frapolli come bromuro di etilidene, rendevano nella mente di alcuni chimici molto dubbiosa la esattezza delle esperienze e della interpretazione di Wurtz e Frapolli.

Dopo quel tempo uno di noi avendo scoperto che l'aldeide biclorurata trattata col percloruro di fosforo, in determinate condizioni fornisce invece del  $C_2H_2Cl_4$  un prodotto di condensazione  $C_4Cl_4H_6O$ , annunziava come probabile che il composto descritto da Wurtz e Frapolli come bromuro di etilidene, fosse di costituzione simile a quello ottenuto coll'aldeide biclorurata, e che anzi fosse una specie di ossibromuro di etilidene, analogo all'ossicloruro scoperto e studiato da Lieben.

Siccome inoltre tale quistione si riattacca in modo fondamentale a quella della costituzione e della isomeria dei composti de carbonio, così noi abbiamo creduto importante di riesaminarla da presso per cercare di pervenire ad una soluzione definitiva del problema.

Pel momento non abbiamo fatto che una sola esperienza, la quale

<sup>(1)</sup> Annales de Chimie et de Physique t. LIV, p. 104.

<sup>(2)</sup> Annalen der Chemie une Pharmacie t. XXXI, e. 233.

<sup>(3)</sup> Annales de Chimie et de Physique LVI, p. 144.

crediamo però sufficientemente importante perchè sia pubblicata sin d'ora in attesa di altri risultati.

Facendo arrivare dell'aldeide pura e secca sul bromocloruro di fosforo  $PhCl_3Br_2$ , scomponendo con l'acqua il prodotto della reazione, e distillando in ana corrente di vapore, abbiamo ottenuto una sostanza oleosa pesante, perfettamente trasparente, la quale sottoposta alla distillazione comincia a bollire verso 100 e passa per la più gran parte tra 110 e 115°: rettificando una seconda volta questa porzione si separò un liquido bollente fra 110 e 112°, il quale sottoposto all'analisi fornì i seguenti risultati :

1

ł

I

gr. 0,3369 di sostanza diedero gr. 0,6670 di bromuro di argento e gr. 0,0049 di argento.

Questi numeri tradotti in centesimi e comparati con quelli richiesti per la formola  $C_{2}H_{4}Br_{2}$  danno:

	Esperienza	Teoria	
Bromo	85,32	85,10	

La composizione del nostro prodotto e la reazione in cui esso ha preso origine, non possono lasciare alcun dubbio ch'esso sia il vero bromuro di etilidene; il suo punto di ebollizione rende poi immensamente probabile che sia identico al bromuro di etile bromurato ottenuto da Hofmann e Caventou, per l'azione del bromo sul bromuro di etile e da Reboul (1) per quella dell'acido bromidrico sull'etilene bromurato.

Questa esperienza sebbene non spieghi la ragione per la quale Wurtz e Frapolli ottennero un prodotto così mal definito, nell'azione del perbromuro di fosforo sull'aldeide, nè dia nessuna idea sulla costituzione di esso, pure dimostra in modo diretto il fatto importante che il composto di Wurtz e Frapolli non era bromuro di etilidene: quest' ultimo è un corpo del tutto differente, che si ottiene fafacilmente dall'aldeide col clorobromuro di fosforo, e che non dubitiamo possa ottenersi anche adoperando il perbromuro, qualora s'impieghino sostanze pure e si cerchi di eliminare per quanto si può la presenza dell'acido bromidrico. Quando sarà conosciuta per nuove esperienze la costituzione del composto bromurato di Wurtz e Frapolli, resterà poi a vedere per quale reazione esso potè trasformarsi in acetale, o se piuttosto, questi chimici non abbiano preso per tale un

(1) Comples rendus t. LXX, p. 399.



poco di paraldeide, la cui formazione si concepirebbe facilmente se come ha supposto uno di noi, fosse ossibromuro di etilidene il prodotto da loro ottenuto.

In quanto ai prodotti meno volatili che si formano insieme al bromuro di etilidene, nell'azione del clorobromuro di fosforo sull'aldeide, possiamo sin d'ora dare come probabile che non sono corpi formati per condensazione, come avviene per la bicloraldeide c il percloruro di fosforo, ma bensì prodotti di una bromurazione ulteriore; almeno a questo risultato sembra condurre la seguente determinazione di bromo di una porzione raccolta verso 180°. Infatti : gr. 0,5328 di sostanza diedero gr. 1,1025 di bromuro di argento e gr. 0,008 di argento; cioè in 100 parti

89,18 di bromo,

numero superiore a quello richiesto dal bromuro di etilidene stesso, e molto prossimo alla formola  $C_2H_3Br_3$ .

Palermo 1 Dicembre 1871.

# SOMMARIO DI GIORNALI

#### Annalen der Chemie und Pharmacie

t. CLIX fascicolo di luglio 1874

E. ADOR E V. MEYER – Studi sulla costituzione dei derivati del benzole per sostituzione di 2H, p. 1.

Acido solfanilico. Onde determinare, se nell'acido solfanilico  $C_{6}H_{4}$  {  $\begin{array}{c} NH_{2} \\ SO_{3}H \end{array}$  i due gruppi NH<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>H occupano i posti 4, 2 ovvero 4, 4, lo si trasformò in acido bromobenzolesolforico e si fuse il sale potassico di quest'acido con potassa caustica. Il prodotto era la resorcina completamente scevra di pirocatechina ed idrochinone. Questo risultato è d'accordo con quello prima ottenuto, che lo stesso acido bromobenzolesolforico genera dell'acido tereftalico, quando lo si distilla con KCN e si tratta il prodotto con potassa. Se ne conclude, che l'acido solfanilico appartiene come l'acido tereftalico e la resorcina alle serie dei derivati 4, 4. Lo stesso vale dell'acido bromobenzolesolforico, il quale quindi deve esser identico con quello preparato da Coupea per l'azione dell'acido solforico sul bromobenzole. È degno di nota che malgrado la posizione 1, 4, le due catene laterali sono riunite nel diazoderivato  $C_{6}H_{4}$  {  $S_{CO}$  N.

Si preparò l'acido fenolesolforico col metodo di Schmitt scomponendo l'acido diazobenzolesolforico coll'acqua bollente, però non si riusci d'ottenerlo completamente puro in modo da poter compararlo coll'acido fenoleparasolforico di Kekulè. Tuttavia l'autore lo considera come identico con esso e dimostra che, come esso, appartiene alla serie 1, 4, poichè genera della resorcina, quando lo si fonde colla potassa. All'ossidazione dell'acido solfanilico col bicromato potassico ed acido solforico si manifesta un forte odore di chinone, però il prodotto fonde a 66° (invece di 115° punto di fusione del chinone). Questo prodotto, che del resto rassomiglia del tutto al chinone, si combina coll'idrogeno quando lo si tratta con acido solforoso e dà un composto, che cristallizza dalla soluzione acquosa e che produce del vero chinone alla sua ossidazione.

9 F

21

1

7

Ŀ

P

ł

Acido benzolesolforico dall'acido solfanilico. Trasformando l'acido solfanilico nel diazo-composto e scomponendo questo coll'alcool Schmitt, preparò l'acido benzolesolforico e lo considerò qual' isomero dell'acido benzole-solforico ordinario. Gli autori comparando accuratamente il sale potassico, il cloruro  $C_6H_5SO_2Cl$ , l'amide  $C_6H_5.SO_2NII_2$  e l'anilide  $C_5H_5.SO_2NIC_6H_5$  dell'acido benzolesolforico dall'acido solfanilico e di quello ordinario concludono alla perfetta identità dei due acidi, conformemente alle previsioni della teoria.

Acido bromobenzoico ed isoftalico. Dopo varie esperienze con risultato negativo gli autori riconobbero, che solo il formiato sodico fornisce il mezzo per passare dai prodotti di sostituzione dell'acido benzoico all'acido dicarbonico corrispondente. Il bromobenzoato potassico fuso col formiato sodico dà origine all'acido isoftalico oltre a dell'acido benzoico rigenerato.

Alla fine della memoria gli autori riuniscono in una tavola tutti i corpi ora conosciuti, che derivano dal benzole per la sostituzione di 2H e li distribuiscono nelle 3 serie paralelle 1,2, 1,3 e 1,4, secondo la posizione relativa degli atomi o residui, introdotti al posto dei 2H (1).

In una appendice il signor Neyer risponde alle osservazioni direttegli dal signor Hübner facendo vedere come le sue deduzioni teoriche partono bensì dalla teoria di Kekule relativa al benzole e suppongono che il carbonico nel benzole si trovi per metà collegato mediante due valenze, ma che queste deduzioni sono independenti dall'immagine, colla quale si vuole esprimere graficamente la struttura dei benzole.

FR. ERNST B C. ZWENGER — Eleri dell'acido gallico, p. 27.

Questi eteri si preparano facilmente sciogliendo l'acido gallico nell'uno o l'altro degli alcooli e facendo passare attraverso il liquido bollente una corrente di HCl; si evapora a secco nel bagno maria, si scalda il residuo pruna a 100° poi fin al suo punto di fusione e riprendendolo ora con acqua bollente si ottengono al raffreddamento

della soluzione acquosa dei cristalli d'un etere gallico  $C_6H_2$  {  $CO_2R_1$  Essi contracambiano facilmente parte dell'idrogeno degli ossidrili contro metalli, banno reazione acida, riducono i sali d'argento e colorano in bleu i sali ferrici.

ll gallato d'etile C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>  $\left\{ \begin{array}{c} (OH_{13} \\ CO_2C_2H_5 \end{array} + 2 \frac{1}{2} H_2 O$ è solubile nell'acqua (molto più a cal-

do che a freddo) nell'alcool e nell'etere, un poco nel cloroformio, perde  $2 \frac{1}{2} H_2O$ a 100°, fonde a 130°. La potassa lo saponifica già a freddo. Molti sali metallici danno colla soluzione dell'etere dei precipitati, però a quanto pare non di composizione costante. Il bicarbonato sodico produce a freddo dopo pochi minuti un precipitato cristallino di C7H4Na(C2H<sub>3</sub>)O<sub>5</sub> + C7H<sub>5</sub>(C2H<sub>5</sub>)O<sub>5</sub>; a caldo si forma invece un precipitato cristallino giallo costituito dal sale acido sodico dell'acido ellagico bibasico C14H<sub>5</sub>NaO<sub>8</sub> + H<sub>2</sub>O. La sua formazione avviene secondo l'equazione :

$$\begin{smallmatrix} C_7H_4Na(C_2H_5)O_5\\ C_7H_5 & (C_2H_5)O_5 \end{smallmatrix} \} + 0 = C_{14}H_5NaO_8 + H_2O + 2C_2H_6O.$$

L'ellagato potassico si forma facilmente per il riscaldamento del gallato d'etile col carbonato o bicarbonato potassico. La soluzione del gallato d'etile nell'ammoniaca si co-

(1) L'autore in questa tavola dimentica l'acido jodobenzolpurasolforico, che Körner ed io abbiamo ottenuto e trasformato in resorcina, E. PATERNÒ. lora in rosso per il contatto coll'aria e depone poscia una polvere cristallina d'ellagato d'ammonio mentre si scolora nello stesso tempo. Il coloramento accennato può servire quale reazione per l'ossigeno libero.

Il gallato d'amile  $C_6H_2$  {  $OH_3 \\ CO_2C_5H_{11}$  cristallizza in aghi bianchi, fonde a 139°, si scioglie nell'acqua calda, nell'alcole, etere e cloroformio; scaldato coi carbonati alcalini dà un precipitato d'un sale ellagico.

A. KNOP — Studii su alcuni corpi cristallizzati dal sale di fosforo e borace fuso, pagina 36.

Estendendo le sue ricerche (V. Gazz. chim. ital. p. 283) sugli ossidi di stagno zirconio e nioblo l'autore constata, che anche essi come il TiO<sub>2</sub> cristallizzano quali ossidi dalla borace e quali fosfati dal sale di fosforo.

Aggiungendo un eccesso d'acido stannico al sale di fosforo, si ottengono dei cristalli piramidali simili a quelli dell'anatase e corrispondenti approssimativamente alla formola  $2 \text{ SnO}_2$ ,  $P_2O_5$ ; preparati con minor proporzione d'acido stannico i cristalli mostrano la forma di parallelepipedi rettangolari, la cui composizione si avvicina a SnO<sub>3</sub>,  $P_2O_5$ . Intanto i cristalli, che si ottengono direttamente, trattando la massa fusa con acido diluito e separando meccanicamente nel residuo insolubile la parte floccosa dalla parte cristallina, non mostrano una composizione costante, anzi pare che si formano dei miscugli in variabile proporzione di SnO<sub>3</sub>,  $P_2O_5$ . (SnO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> $P_2O_5$  e (SnO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> $P_2O_5$ . Dippiù questi cristalli contengono spesso oltre lo stagno una certa quantità di sodio. Si è riuscito ed eliminare il sodio ed ottenere dei composti, che almeno approssimativamente corrispondono alle soprariferite formole, scaldando i cristalli grezzi con acido fosforico glaciale e rimuovendo poscia con acqua tutta la parte solubile.

Riguardo al zirconio l'autore rammenta la vecchia discussione non ancora termiminata intorno all'esistenza o la non esistenza del norio come elemento, che accompagna il zirconio, e senza voler decidere la questione conserva intanto il nome norio per il metallo del cloruro solubile e chiama zirconio quello, che si trova sel cloruro insolubile.

Gli ossidi dei due metalli sciolti nel sale di fosforo fuso davano dopo rafireddamento della massa e soluzione nell'acido cloridrico dituito una polvere cristallina, la quale, come i cristalli ottenuti coll'ossido stannico, non mostrava composizione costante, e pareva contenere del sodio. La sua composizione si avvicina alguanto alla formola  $ZrO_2$  P2O<sub>5</sub> o NrO<sub>2</sub> P2O<sub>5</sub>, specialmente dopo il trattamento con acido fosforico glaciale. L'acido niobico si scioglie in gran quantità nel sale di fosforo fuso, ma non si separano cristalli al raffreddamento della massa e sciogliendola nell'acido cloridrico rimane un residuo di aspetto amorfo e vetroso; pare quindi che il fosfato niobico non sia cristallizzabile.

L'acido stannico, guando cristallizza da una soluzione nella borace fosa mostra la forma del rutile. Se si adopera come solvente un miscugilo di borace e di sale di fosforo ottengonsi dei cristalli o di  $SnO_2$  (sotto forma di rutile) o di  $(SnO_2)_2P_2O_5$  (sotto forma di piramidi) o di  $SnO_2$  P $_2O_5$  (sotto forma cubica), secondo che predomina la borace o il sale di fosforo.

Il fosfato di zirconio trattato con borace fusa a temperatura elevata rimase inalterato; il fosfato di norio nelle stesse condizioni venne in parte scomposto, tanto che si poterono scoprire cristalli d'ossido norico. Gli ossidi amorfi di zirconio e di norio sciolti nella borace fusa e poscia cristallizzati dalla soluzione mostrarono certe differenze abbastanza apparenti, ma l'autore non le considera come sufficienti per dedurne la differenza del norio dal zirconio, anzi inclina a considerare i due metalli come identici e si conferma vieppiù in quest'idea, discutendo il modo di comportarsi del solfato doppio di zirconio e di potassio.

L'acido niobico cristallizza dalla soluzione nella borace fusa in cristalli, che appartengono a quanto pare al sistema regolare, AD. LIBBEN E A. ROSSI — Sull'acido valerico normale, p. 58. (V. Gazz. chim. ital. p. 239).

AD. LUBBEN B A. ROSSI — Dell'alcool amilico e dell'acido caproico normale, p. 70. (Y. Gazz. chim. ital. p. 314).

A. Rossi — Sulla sintesi dell'alcoole propilico normale per mezzo dell'alcool etilico, p. 79. (V. Gazz. chim. ital. p. 230).

I. L. SMITH — Dosamento degli alcali nei silicati per mezzo del disgregamento con carbonato calcico e sal ammonico, p. 82. (Tolto dall'American Iournal of science and arts. 4 Aprile 1874).

L'autore preferisce il seguente metodo a tutti metodi conosciuti e particolarmente a quelli fondati sull'azione dell'acido fluoridrico o sulla fusione col carbonato calcico.

Si introduce in un crogiuolo di platino di mm95 di lunghezza e mm22 di diametro un miscuglio di  $\frac{1}{2} - 1$  grm. di silicato, peso uguale di sal animonico e 8 p. di carbonato calcico puro (preparato per precipitazione) e lo si mantiene al rosso per 40 - 60 minuti, in guisa che la parte superiore un po' inclinata del crogiuolo resti abbastanza fredda da evitare ogni perdita possibile per la volatilizzazione dell'alcali. La massa mezzo fusa viene poscia messa in digestione con acqua, si filtra la soluzione, la quale contiene gli alcali del minerale sotto forma di cloruri inoltre del cloruro calcico ed un po' di calce, e si precipita tutto II calcio per mezzo del carbonato d'ammoniaca. Il liquido filtrato ed evaporato, dopo cacciato il sal ammonico, lascia un residuo di cloruro alcalino, che si può pesare ed analizzare coi soliti metodi. L'autore descrive vari dettagli dell' operazione ed una lampada atta a scaldare il crogiuolo.

B. TOLLENS - Trasformazione dell'alcool allilico in alcool propilico, p. 92.

Non si riesce ad effettuare la detta reazione nè coll'amalgama di sodio, nè con zinco con acido solforico, nè con zinco o stagno ed acido cloridrico. Scaldando l'alcool allilico con potassa solida inun apparecchio a ricadere, si verifica una reazione alquanta complessa e si svolge dell'idrogeno. Sciogliendo il residuo nell'acqua e distillando ottengonsi delle gocce oleose ed un liquido acquoso dal quale si può separare mediante la distillazione e l'aggiunta di carbonato potassico uno strato alcoolico, che bolle tra 80° e 400°. Esso è costituito da un miscuglio di alcool allilico, propilico ed etilico. Si elimina il primo per un trattamento con bromo e per la distillazione e si separano poscia gli alcooli propilico ed etilico l'uno dall'altro, trasformandoli o in bromuti o in acetati e sottomettendo il prodetto alla distillazione frazionata. L'alcool propilico ricavato è l'alcool normale scevro di alcool isopropilico e fornisce dell'acido propionico all'ossidazione. Le gocce oleose sopra mentovate paiono contenere dell'ossido mesitilico e del forone.

Il residuo alcalino della distillazione dell'alcool allilico colla potassa contiene dell'acido formico, probabilmente anche dell'acido propionico, e di più acidi superiori che bollono sopra 235° e tra i quali uno pare corrispondere alla formola  $C_9H_{14}O_2$ o  $C_8H_{14}O_3$ .

A proposito di determinazioni di bromo fatte col metodo di Carius l'autore fa l'utile avvertenza, che conviene sempre adoperare bolle di vetro di Boemia per rinchiudere la sostanza, poiche le bolle fatte da vetro ordinario perdono notevolmente dal loro peso pel trattamento con acido nitrico e quindi diventano causa d'un errore, quando in fine dell'analisi si pesa il AgCl o AgBr insieme ai frantumi delle bolle di vetro prima pesate.

A. RINNE B B. TOLLENS - Sul cianuro d'allile o crotonitrile, p. 103.

Il cianuro d'allile, preparato per l'azione dell'ioduro d'allile sul cianuro potassico secco a 110°, bolle a 116 — 118°, ha un peso specifico di 0,8491 a 0°, di 0,8351 a 15° e pare esser completamente identico con quello prima ottenuto da Will e Koerner. Scaldando nel bagno maria in tubi chiusi, sia colla potassa alcoolica, sia con quella acquosa, il cianuro d'allile si trasforma in acido crotonico fusibile a 71 — 72°, al quale conviene attribuire la formola  $CH_2=CH-CH_2-CO_2H$ . Or siccome quest'acido pare esser identico con quello ottenuto da Kekulé dall'aldeide, se ne concluderebbe, che anche quest'ultima abbia la costituzione sopra indicata, come Paterno l'ha fatto osservare già qualche tempo fa.

A. RINNE & B TOLLENS - Ossidazione dell'alcool allilico, p. 100.

Ossidando l'alcool allilico per mezzo del bicromato potassico ed acido solforico si osserva l'odore dell'acroleina, ma non si ottiene nè acido acrilico, nè acido acetico, anzi il solo acido, che si forma in quantità notevole, è l'acido formico.

R. FITTIG — Sulla pretesa bibasicità degli acidi gluconico e lattonico, p. 111.

L'esistenza dei sali  $CaC_{0}H_{10}O_{7}$  e  $CaC_{0}H_{3}O_{6}$ , sulla quale si appoggia Hlasiwetz per dimostrare la bibasicità degli acidi gluconico e lattonico non è secondo Fittig un argomento sufficiente per provarla; altrimenti anche l'acido salicilico, gli zuccheri ec. si avrebbero da considerare quali acidi pollbasici (V. la nota Gazz, chim. ital, p. 434).

Gli acidi gluconico e lattonico contracambiano solo un H contro il metallo dei carbonati e quindi sono monobasici, cioè contengono solo un gruppo  $CO_2H$ . I sali di Hlasiwetz vengono scomposti da  $CO_2$  e perciò hanno da ritenersi quali sali basici. L'acido mannitico all'incontro è un vero acido bibasico, perchè trattato coi carbonati scambia 2H contro metallo.

K. BIRNBAUM — Azione dell'acido solforoso sul cloruro platinico, p. 116.

Ricerche anteriori hanno mostrato, che l'acido solforoso riduce il cloruro platinico a cloruro platinoso e che si possono introdurre in seguito i residui SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub> ecc. al posto del cloro, L'acido cloroplatinosolforoso, che si prepara per l'azione dell'acido solforoso sul cloroplatinato ammonico, cristallizza in aghi gialli; sciolto nell'acqua e saturato con carbonato sodico esso fornisce degli aghi aranciati del sale sodico PtCl.SO<sub>3</sub>Na+2H<sub>4</sub>NCl+H<sub>2</sub>O. Adoperando i carbonati di calcio o magnesia invece di quello sodico ottengonsi dei sali analoghi assai deliquescenti. Coll'idrato baritico si forma daprincipio un precipitato, che sparisce in seguito, e poscia evaporando il liquido si depone prima dei solfito baritico poi si formano dei cristalli aranciati Pt<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>.SO<sub>3</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba+BaCl<sub>2</sub>+6H<sub>4</sub>NCl+3H<sub>2</sub>O.

Per l'azione del bisolfito ammonico sul protocloruro doppio di platino e d'ammonio non si ottiene il sale  $Pt(SO_3H)_2+2H_4NCl+H_2O$ , come l'autore l'avea primo indicato, ma si ottengono invece dei cristalli, che corrispondono forse alla formola  $PtCLSO_3H+H_4N.HSO_3+4H_2O$  e che danno col carbonato potassico un sale

#### PtCl.SO<sub>3</sub>K+H<sub>4</sub>N.KSO<sub>3</sub>+3H<sub>2</sub>O.

Facendo agire il bisolfito ammonico sull'acido cloroplatinosolforoso, si formano dei prismi incolori di  $Pt(SO_3H_4N)_2+2H_4NCI$ . La soluzione del protocloruro doppio di platino e d'ammonio trattata con bisolfito ammonico e poi con eccesso di  $SO_2$  depone dopo neutralizzazione con carbonato sodico il composto poco solubile  $PtSO_3+3Na_2SO_3$  descritto da Litton e Schnedermann, al quale conviene attribuire la formola razionale  $Pt(SO_3Na)_2+2Na_2SO_3$ .

In generale i composti descritti dall'autore si possono considerare come prodotti intermedi tra  $PtCl_2+2H_4NCl = Pt(SO_3H)_2+2H_4N.HSO_3$ . L'acido solforoso è capace di spostare l'acido cloridrico nei composti di platino, ed inversamente l'acido cloridrico concentrato agendo sui sali descritti rigenera del cloruro platinoso. È questo un esempio notevole dell'azione delle masse; secondo che predomina l'acido solforoso o l'acido cloridrico vediamo o l'uno o l' altro oppur ambedue simultaneamente entrar in combinazione col platino.

I. MYERS — Della temperatura alla quale si scompone l'idrogeno sol/orato, p. 194.

Ricerche anteriori dell'autore hanno mostrato che l'azione del vapor d'acqua sul solfo bollente genera idrogeno solforato ed acido *iposolforoso*. La temperatura, alla quale questa reazione si compie è secondo l'autore probabilmente inferiore a 400°.

Esperienze dirette per determinare la temperatura, alla quale l'idrogeno solforato si scompone, hanno mostrato che essa si trova a  $350-400^{\circ}$  tanto pel gas preparato col FeS quanto per quello più puro preparato col Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

1. MYERS - Dell'idrogeno solforato contenente arsenico, p. 127.

L'idrogeno solforato preparato per mezzo d'un acido solforico arsenifero contiene dell'idrogeno arsenicale e basta scaltare il gas per ottenere un deposito di  $As_2S_3$ , che sí forma secondo l'equazione  $3H_2S_{-}2H_3As_{-}As_2S_3_{+}12H$ . L'idrogeno nascente riduce secondo l'autore il solfuro d'arsenico recentemente precipitato.

AD. LIKBEN.

#### Zeitschrift fuer Chemie.

#### 1871 fasc. 10° e 11°

COMUNICAZIONI DEL LABORATORIO DELL'UNIVERSITA' DI TUBINGA, p. 289.

1. R. Fittig e 1. R e m s e n. Sulla sintesi dell'acido piperonilico e sopra un nuovo modo di formazione dell'aldeide protocatetica.

Ricerche precedenti dell'autore fatte insieme a Mielck e Remsen avevano reso

probabile che il piperonal fosse l'aldeide metilenprotocatetica  $C_6H_3 \xrightarrow{CO}{CH_2} e$  l'acido CHO

piperonilico l'acido metilenprotocatenico e  $C_6H_3 < 0 > CH_2$ . L'esperienza ha confer-CO.OH

mato questo modo di vedere perche infatti l'acido metilenprotocatetico preparato scaldando acido protocatetico con potassa e joduro di metile, è identico al piperonilico e dall'altra parte il piperonal scaldato a 200° in tubi chiusi con acido cloridrico depone del carbone e dà origine all'aldelde protocatetica.

1. R. Fittig e Th. Macalpine. Sull'acido etilenprotocatetico.

Quest'acido si forma scaldando a bagno maria acido protocatetico con potassa e bromuro di etilene: allo stato puro si scioglie nell'acqua bollente e nell'alcool da cui cristallizza; si fonde a 133° e si sublima ad alta temperatura. Il suo sale di calcio è poco solubile e ben cristallizzato, quello *baritico* cristallizza anche bene; ambo danno col cloruro ferrico un precipitato giallo come i sali dell'acido piperonilico.

3. J. Battershall. Sull'aldeide del gruppo della naftalina.

L'autore ha preparato l'aldeide dell'acido naftoico distillando un miscuglio di formiato col sale calcico di quest'acido. È un liquido denso, scolorito, di un odore grato, che si colora all'aria, e che bolle verso 280°. Anche l'acido isonaftoico, dal  $\beta$  naftalinsolfato potassico fornisce una aldeide simile.

4. Z. Heys. Notizia sull'esacloruro di benzina.

L'esacloruro di benzina preparato col metodo di Lesimple per l'azione del cloro sulla benzina bollente, si fonde a 157° (132° Mitscherlich, 135-140° Laurent); trattato con la potassa alcoolica fornisce come è noto triclorobenzina bollente a 207°. L'osservazione di Vohl (Zeitschrift N. F. 3, 122) che l'esacloruro di benzina bollito con acido nitrico si trasformi in un composto cristallizzato è inesatta, giacchè esso rimane inalterato. Scaldato con soluzione alcoolica di acetato potassico da principalmente una sostanza cristallizzata scolorita, insolubile nell'acqua, e solubile [nell' alcool bollente.

5. Ira Remsen. Sull'azione della potassa fusa sull'acido solfoossibenzoico.

#### 604

L'autore ha preparato l'acido ossibenzoico puro per l'azione della potassa sul solfobenzoato baritico puro; con questo acido ossibenzoico ha ripetute le esperienze di Barth relative alla produzione dell'acido protocatetico ed ha trovato che l'acido solfoossibenzoico per la fusione con la potassa insieme all'acido protocatetico fornisce ed in quantità maggiore, un altro acido, che cristallizza in grosse tavole quadrate, contenenti acqua che perdono a 140°; quest'acido si fonde a 189° e non dà reazione alcuna col percloruro di ferro.

In questo poi alla costituzione dell'acido protocatetico i fatti sono allo stesso punto che prima, e bisogna ammettere che abbia qui luogo una trasposizione molecolare o che pure i posti 4,3 assegnati all'acido ossibenzoico ed alla pirocatechina non siano giusti.

6. Ira Remsen. Sugli acidi solfosalicilici isomeri.

L'acido solfasalicilico era già stato ottenuto e studiato da Mendius. L'autore per prepararlo scioglie a caldo l'acido salicilico nell'acido solforico inglese, neutralizza con carbonato di calcio, e trasforma in sale calcico in potassico per mezzo del carbonato potassico. Quest'ultimo purificato corrisponde alla formola  $C_7H_4O_6SK_2+2H_3O$ ; perde l'acqua di cristallizzazione solamente a 190° ed è probabilmente identico a quello ottenuto da Mendius. Oltre a questo dalle acque madri può ricavarsene un altro cristallizzato in grosse tavole quadrate che corrisponde alla formola  $C_7H_4O_6SK_2+1^4/2_1H_2O$ Questi due sali conservano la loro forma caratteristica e debbono considerarsi come appartenenti a due acidi diversi.

7. Ira Remsen. Sull'ossidazione dell'acido toluensolforico.

Ossidando il miscuglio di sali potassici para e orto, che si ottengono dall'acido toluensolforico grezzo, con bicromato potassico e acido solforico, si ottengono acido parasolfobenzcico (giù descritto dall'autore) e con molta probabilità anche acido ortosolfobenzoico.

L'autore ha esaminato i sali potassici, baritico e calcico del primo di questi acidi. 8. R. F i t t i g. Sopra l'azione del sodio sul bromotoluene.

L'autore a proposito delle esperienze di Zincke e Louguinine ha sottoposto a nuovo esame la sostanza solida ch' egli aveva ottenuta nell'azione del sodio sul bromotoluene, che aveva considerato come stilbene, e conferma che è ditolile puro.

COMUNICAZIONI DEL LABORATORIO DELL'UNIVERSITA' DI GOTTINGA; p. 299.

1 F. C. G. M U I I e r. Ricerche sui derivati dell'acido  $\beta$  parabromosolfotoluenico.

L'autore ha ottenuto l'amide corrispondente all'acido toluensolforico che si ottiene per l'azione dell'idrogeno nascente sull'acido parabromosolfotoluenico (Zeitschrift VII, 14); essa si fonde a 91-92°, ed è diversa dall'amide corrispondente all'acido paratoluensolforico, che si fonde a 140°, ed il cui cloruro è solido e fusibile a 68-69°; è pure diversa dall'amide metatoluensolforica per la quale A. Wolkow trovò il punto di fusione 153-154°: ciò tende a mostrare che l'acido esaminato dall'autore sia l'ortotoluensolforico.

Una amide fusibile a 153° ed identica a quella della signorina Wolkow, si ottiene come già aveva mostrato Terry dall'acido toluensolforico derivato dall'acido parabromosolfotoluenico.

L'autore ha inoltre nitrato l'acido  $\beta$  parabromotoluensolforico, ed ha ottenuto un acido nitrato isomero a quello preparato da Wroblevsky nitrando l'acido ortobromosolfotoluenico (Zeitschift. N. F. 7,7); esso è molto igroscopico e può ottenersi per lo svaporamento della sua soluzione acquosa sull'acido solforico, in piccoli aghi aggruppati a stelle, L'autore ne ha esaminato il sale baritico e quello piombico contenenti  $2H_2O$ , il sodico con  $H_2O$ , ed il potassico e calcico che sono anidri; tutti questi sali ad eccezione del calcico cristallizzano benissimo dall'acqua.

**2.** F. C. G. M U L L E R. — Acido ortobromobenzoico e percloruro di fosforo. Il cloruro di bromobenzoile che si ottiene in guesta reazione è un liquido denso che bolie a  $239^{\circ}$ .

3. R. Duoglas Williams. Sulla natura della solfo e della solfonitrobibromobenzina. Sciogliendo la bibromobenzina nell'acido solforico di Nordhausen, si ottiene un solfoacido fusibile a 117°, che cristallizza in aghi setacei che si trasformano a poco a poco in grosse tavole. Di quest'acido, diverso da quello della stessa composizione ottenuto da Schmitt dall'acido solfanilico, furono esaminati i seguenti sali:

(C6H3Br2SO2O)2Ca+4H2O	aghi scoloriti solubilissimi
(C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> O)Ag+3H <sub>2</sub> O	aghi solubilissimi che perdono l'acqua di cristallizzazione sopra l'acido solforico.
(C6H8Br2SO2O)2Pb+2H2O	lunghi prismi esagonali mediocremento solubili
(C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Ba+2H <sub>2</sub> O	tavole quadrilatere scolorite e solubilis- sime
(C6H3Br2SO2O)K+H2O	aghi sottili, solubilissimi
(C6H3Br2SO20)Na+11/2H20	aghi lunghi scoloriti.

L'acido sopra cennato forma un prodotto nitrico per l'azione dell'acido nitrico fumante; di esso sono stati esaminati alcuni sali :

$C_6H_2$ Br <sub>2</sub> . NO <sub>2</sub> . SO <sub>3</sub> K + 2 $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O	aghi scoloriti solubili nell'acqua e nel- l'alcool
$\begin{array}{l} (C_{6}H_{2}, Br_{2}, NO_{2}, SO_{3})_{2} Ba + 2 \frac{1}{2} H_{2}O \\ C_{6}H_{2} Br_{2}, NO_{2}, SO_{3})_{2}Cu + H_{2}O \\ (C_{6}H_{2} Br_{2}, NO_{2}, SO_{3})_{2} Pb + 2H_{2}O \\ (C_{6}H_{2}, Br_{2}, NO_{2}, SO_{3})_{2}Sr(\pm H_{2}O)) \end{array}$	piccoli aghi solubili difficilmente cristallizzabili aghi rossastri difficilmente solubill aghi microscopici solubilisimi

4 H. Hübner. Sui bromosolfotolueni.

L'autore si occupa attualmente dell'esame del prodotti che si ottengono per l'azione dell'acido solforico sui bromotolueni, e ne ha pubblicato una nutizia preliminare. B. TOLLENS — Trasformazione dell'alcool allilico in acido acrilico, p. 305.

Il bromuro dell'alcool all'ilico con l'acido cromico o nitrico si ossida facilmente, e dà un acido fusibile a 65-66,°5 della composizione  $C_3H_4Br_2O_2$  identico al bibromopropionico di Friedel: quest'acido reagisce energicamente sulla tornitura di zinco, e distillando il prodotto della reazione con acido solforico, dal distillato si può avere un sale piombico che è acrilato.

O. WALLACH - Sull'azione del cloral sull'anilina, p. 306. (V. Gazz. chim. p. 535).

H. WRIDEL — Sopra una nuova base dell'estratto di carne, p. 307. (V. Gazz. chim. p. 559 e 435).

C. GRAEBE E H. CARO - Sull'acridina, p. 309. (V. Gazz. chim. p. 534).

E. MULDER E F. C. E. VAN EMBDEN — Alcune esperienze elettrotermochimiche, p. 312. C. SCHULTZ-SELLACK — Sulla basicità dell'ossido di uranio, dell'acido molibdico, del borico e del nitroso, p. 315. (V. Gazz. chim. p. 96).

V. VON RICHTER — Sull'azione del cianuro potassico sulla bromonitrobenzina, p. 317. (V. Gazz. chim. p. 97).

F. SCHULZE - Azione del solfo sulla benzina, p. 316. (V. Gazz. chim. p. 98).

L. HENRY — Azione del percloruro di fosforo sull'alcoolato del clorale, p. 317. (Y. Gazz. chim. p. 100).

F. GUTZKOW — Nuovo processo per separare in grande l'oro dall'argento, p. 317. (Deut. chem. Gesells. 1871, p. 114).

A. W. HOFMANN — Purificazione della benzina, p. 318.

(Deut. chem. Gesells. 1871 p. 152)

F. WIBEL & E. TÜNGEL — Formazione dell'azzurrite naturale, p. 319. (V. Gazz. chim pag. 102).

77

POPP. - Sugli escrementi del pipistrello comune, p. 319. (V. Gazz. chim. p. 384).

B. TOLLENS — Sul punto di ebollizione ed il volume specifico dell'alcool allilico, p. 349. (V. Gazz. chim. p. 384).

J. MAYRHOFER — Comportamento dell'acido arsenico con l'acido cloridrico, p. 320. (V. Gazz. chim. p. 557).

K. KRAUT — Sulla scomposizione del tricloruro di fosforo con l'acqua, p. 320. (V. Gazz. chim. p. 557).

H. E. ARMSTRONG - Sulla formazione dei solfoacidi, p. 321. (V. Gazz. chim. p. 291).

C. HAUGHTON GILL. — Sopra alcuni composti salini dello zucchero di canna, p. 332.

I. M. CRAFTS — Ricerche sugli eteri deyli acidi dell'arsenico, p. 323. (V. in seguito nel sommario del Bullettin).

I. EMBRSON REYNOLDS - Azione dell'aldeide sulle due uree primarie, p. 325.

Scaldando solfourea con aldeide a 400° in tubi chiusi si ottiene CS  $N.C_2H_{4ingra-NH}$ 

nelli simili a quelli dell'amido, che esaminati al microscopio si mostrano formati di piccoli cristalli: è poco solubile nell'etere e nell'alcool freddo; nell'alcool hollente si scioglie bene; nell'acqua fredda è quasi insolubile, coll'acqua bollente si scompone. Forma un sale platinico e uno aurico.

Coll'aldeide e l'urea ordinaria si ottiene un corpo floccoso che sotto il microsco-

pio si svela formato di piccoli cristalli monoclini; la sua formola è OC  $\begin{cases} N.C_2H_4\\ NH_2 \end{cases}$ , Questo composto era già stato ottenuto da Schiff.

W. LOSSEU - Sopra i cloridrati d'idrossilammina, p. 326.

Oltre al cloridrato normale NH<sub>3</sub>O.HCl, l'idrossilaminina ne forma due altri 2NH<sub>3</sub>O.HCl e 3NH<sub>3</sub>O.2HCl.

Il cloridrato 2NH<sub>3</sub>OHCl si depone in fogliuzze o in aghi mischiando una soluzione acquosa concentrata del cloridrato normale con una soluzione alcoolica d'idrossilammina; l'altro 3NH<sub>3</sub>O.2HCl può ottenersi scaldando la soluzione acquosa del precedente, con che se ne va dell'idrossilammina, e precipitando poi con alcool o pure sciogliendo contemporaneamente NH<sub>3</sub>O.HCl e 2NH<sub>3</sub>O.HCl nell'acqua un poco calda; si presenta in grossi cristalli rombici.

L. TROOST E P. HAUTEFEUILLE – Sulla rolatilizzazione apparente del silicio p. 328. (V. in seguito il sommario dei Comptes rendus).

C. FRIEDEL — Sopra un sottocloruro di silicio, p. 330. (Vedi in seguito il sommario dei Comptes rendus)

L. TROOST E P. HAUTEFEUILLE — Sopra i sottocloruri e gli ossicloruri di silicio p. 334. (V. in seguito il sommario dei Comptes rendus).

H. DUQUESNEL — Sull'aconitina cristallizzata, p. 334. (V. in seguito il sommario dei Comptes rendus).

AIMÉ GIRARD — Sopra un nuovo principio zuccherino volatile del caoutchonck di Borneo, p. 335. (Vedi in seguito il sommario dei Comptes rendus).

I. SCHREDER - Sull'acido ossipicrico (sti/ninico), p. 336. (V. Gazz. chim. p. 104).

AUG. FAUST — Sopra un isomero cloronitrofenol, p. 338.

Se si scalda acido solforico e fenol al bagno maria, si satura quindi con cioro, e si versa dopo il tutto in acido nitrico della densità di 1,33, allora dal prodotto della reazione possono aversi due dicloronitrofenoli: il primo quello descritto da Fischer, l'altro che si forma in minor quantità, quello ottenuto da Seifert. Inoltre si ottiene pure ed in gran quantità il dinitroclorofenol fusibile a 111°, già ottenuto dall'autore insieme a Saame, e che può anche ottenersi per l'azione del cloro sul dinitrofenol fusibile a 114, e dall'acido picrico trasformandolo in amidodinitrofenol, e scomponendo con HCl il diazocomposto corrispondente. L'autore ha trasformato questo  $\beta$  dinitroclorofenol nell'amido composto non ancora conosciuto, dal quale poi per la reazione di Griess ha ottenuto un nuovo nitroclorofenole.

Il cloridrato di  $\beta$  amidonitrofenol C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>ClNH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>OHCl ottenuto riducendo con solfuro ammonico il dinitroclorofenol cennato, svaporando a b. m. ed estraendo con HCl, cristallizza dall'acqua in cui è solubissimo in corti aghi giallastri; il solfato corrispondente è mediocremente solubile e si presenta in fogliuzze giallastre splendenti.

Il sale baritico ( $C_6H_2CINH_2NO_2O$ )Ba+4H\_2O ottenuto bollendo il solfato precedente con carbonato baritico, forma sottili aghi bruni solubili nell'acqua.

Il  $\beta$  cloronitrofenol ottenuto col metodo di Griess dai composto amidico descritto, cristallizza dall'acqua bollente in aghi setacei bianchi come il latte, fusibili a 111° allo stato secco; però si fonde sotto l'acqua ed alle volte si separa allo stato oleoso dalla soluzione satura bollente.

Ridotto con lo stagno e l'acido cloridrico dà un amido-composto, il cui cloridrato forma fogliuzze giallastre molto solubili: di esso l'autore ha esaminato i seguenti sali :

C6H3NO2ClOK+H9O	aghi bruni, corti, facilmente solubili
(C6H3NO2ClO)2Ba+7H2O	aghi gialli molto solubili
C6H3NO2CIOAg	aghi piatti aggruppati di colore bruno di rame, e difficilmente solubili
	nell'acqua.

AUG. FAUST-Acido frangolinico, un deribato dell'antracene; p. 340.

La sostanza colorante delle radici di frangola è un glucoside detto frangolina; dietro le ricerche precedenti dell'autore (Zeitschrift N. F. 5,17) per l'azione delle basi o degli acidi si scinde in zucchero ed in acido frangolinico e quest'ultimo scaldato colla limatura di zinco formisce antracene.

A. DITTE-Sul calorico di combustione del magnesio, zinco, indio e cadmio; p. 340. (V. Gazz chim. p. 534 e 565 ed in seguito il sommario dei Comptes rendus).

1. GOTTEIEB-Sulla formazione e le proprieià dell'acido monoclorocitramalico; p. 341.

L. TROOST E. P. HAUTEFEUILLE-Sui mutamenti colorifici che hanno luogo nella trasformazione dell'acido iponitrico in nitrico, e nell' introduzione di questi due corpi nei composti organici, p. 344 (V. in seguito il sommario dei Comptes rendus.)

M. BERTHELOT-Sulla formazione dei derivati organici dell'acido nitrico, p. 345. (Vedi in seguito il sommario dei Comptes rendus.)

A. EMMERLING E C. ENGLER-Sopra alcuni derivati dell'acetofenone; p. 346. (V. Gazz. chim. p. 403).

L. GRUNER-Sulla scissione dell'ossido di carbonio per l'azione contemporanea del ferro e degli ossidi di questo metallo; p. 347. (Vedi il sommario dei Comptes rendus).

P. CHAMPION-Sopra i prodotti di sostituzione nitrici della dambonite e del damboso; p. 348. (Vedi in seguito il sommario dei Comptes rendus).

P. CHAMPION - Derivati dell'eritrite; idem p. 348.

A. CLERMONT-Nuovo modo di formazione dell'acido tricloroacetico; p. 349 idem.

G. BOUCHARDAT - Formazione artificiale della dulcite; p. 349 idem.

P. GUYOT - Sul jodocromato potassico; p. 349. (V. Gazz. chim. p. 551).

P. CHAMPION -- Sulla formazione di due acidi organici per l'azione degli alcali sulla seta e lana; p. 350. (Y. Gazz. chim. p. 563).

P. CHAMPION-Sulla preparazione in grande e sulle proprietà della nitroglicerina; p. 330. (Vedi in seguito il sommario dei Comptes rendus).

P. GUYOT - Nuovi fatti relativi al selenio p. 354. (V. Gazz. chim. p. 563).

P. GUYOT-Sopra un nuovo suoco liquido; p. 351. (V. Gazz. chim. p. 563).

SACC.—Ricerche sulla formazione dell'acido gallico; p. 351. (V. Gazz. chim. p. 564). FR. GEREMONT—Sulla costituzione dei composti allilici; p. 352. (V. Gazz. chim. p. 446). C. GRAEBE E E. BORGMANN—Notizia sull'eugenole e sull'acido bimetaossibenzoico; p. 352. (V. Gazz. chim. p. 554).

C. GRUNZWEIG-Sull'acido butirico di diverse provenienze; p. 352. (V. Gazz. chimica pag. 385). D. AMATO.

#### Anno IV, 1871 - Fasc. 14°

223. ALEX. NAUMANN – Sul calcolo del calorico di scomposizione secondo la formola  $r = uAT \frac{dp}{dt}$ , p. 760.

224. PHILIPP SCHREINER—Sulla melolontina nuovo principio cristallizzabile, contenente azoto e solfo, dell'organismo animale.

Questa nuova sostanza fu trovata insieme a leucina, sarchina, santina, urati ed ossalato calcico nello scarafaggio maggese (Melolontha vulgaris). Per estrarla si fa bollire, allo scopo di coagulare gli albuminoidi, l'estratto acquoso degli animali schiacciati, si aggiunge acetato piombico, si filtra, si tratta la soluzione con H<sub>2</sub>S per togliere l'eccesso di piombo, si filtra e si svapora a piccolo volume, con che si depongono gli urati, separati i quali si concentrano le acque madri a consistenza sciropposa; allora si formano cristalli di leucina mischiati ad aghi; si separa la lucina facendo bollire questi cristalli con alcool a 80 per 0/0, e la parte insolubile che è la nuova sostanza si cristallizza dall'acqua bollente; si ottiene così in magnifici cristalli splendenti, duri, solubili mediocremente nell'acqua bollente e nell'alcool diluito, quasi insolubili nell' alcool assoluto e nell' etere. Questo corpo è solforato e la sua analisi conduce alla formola  $C_5H_{12}N_3SO_3$ .

Da 30 libre di scarafaggi furono ottenuti solo gr. 1,56 di questa sostanza.

225. A. GRUTHER B A. MICHAELIS — Sopra un nuovo ossicloruro di fosforo, il cloruro pirofosforico, p. 766.

SI ottiene questo composto insieme a molto ossiciloruro di fosforo facendo assorbire dal tricloruro di fosforo raffreddato con sale e neve, i vapori di ipoazotide o di anidride azotosa. La sua formola è  $P_2O_3Cl_4$ ; bolle a  $240 - 245^\circ$ , ed ha a + 7° la densità di 4,58; il suo vapore fuma all'aria come l'anidride solforica; l'acqua lo scompone istantaneamente formando acido fosforico ordinario. Col percloruro di fosforo dà l'ossicloruro ordinario POCl<sub>3</sub>; col pentabromuro un miscuglio di POBr<sub>3</sub> e POBrCl<sub>2</sub>; con l'alcool fornisce PO.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> e PO.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.(OH)<sub>2</sub>. La sua costituzione può rappresentarsi molto probabilmente colla formola POCl<sub>3</sub>.

**326.** A. GRUTHER E A. MICHAELIS — Sulla cristallizzabilità dell'ossicloruro di fosforo ordinario e dell'ossiclorobromuro di fosforo, p. 769.

L'ossicloruro di fosforo raffreddato  $a - 40^{\circ}$  ed agitato con una bacchetta di vetro si rapprende in lunghi cristalli scoloriti fusibili  $a - 4^{\circ}, 5;$  l'ossiclorobromuro POBrCl<sub>2</sub> dà nelle stesse condizioni cristalli simili fusibili  $a + 41^{\circ}$ .

227. H. LANDOLT — L'acqua di bromo come reagente del fenol e dei corpi che ne derivano, p. 770.

L'acqua di bromo in eccesso dà colle soluzioni acquose di fenol un precipitato floccoso bianco giallastro, che è tribromofenol; la reazione è ancora sensibile con una soluzione contenente i p. di fenol per 43700 di acqua.

Con l'acqua di bromo dà pure un precipitato di tribromofenol, l'acido paraossibenzoico, l'acido salicilico invece precipita acido bibromosalicilico.

Anche il cresol, il timol e il gualacol, l'anilina, la toluidina ed alcuni alcaloidi vegetali danno una reazione simile.

228. L. PFAUNDLER — Sulla differenza di energia del fosfato sodico contenente diversa quantità di acqua, p. 773.

A. Horstmann fondandosi sopra i principi della teoria meccanica del calore e sulle

determinazioni di Debray della tensione di vapore del fosfato sodico, ha calcolato la quantità di calore che diventa libera nel passaggio del sale  $Na_2HPO_4$  in quello  $Na_2HPO_4+7H_2O$  e di questo in quello  $Na_2HPO_4+12H_2O$ . L'autore ha cercato di risolvere sperimentalmente questo problema; il metodo da lui adoperato consiste nello sciogliere successivamente quantità equivalenti dei tre sali cennati in tanta acqua da formare sempre una soluzione della stessa concentrazione, in modo che essendo diverso il punto di partenza si pervenga allo stesso stato finale; allora la differenza nell' effetto colorimetrico rappresenta la differenza di energia che corrisponde alla trasformazione del primo sale nel secondo e nel terzo. I risultati ottenuti dall'autore, sono i seguenti:

Per la	trasformazione	di	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	in	NagHPO4+7HgO	133,47	calorie per chil.
•	•		Na2HPO4+7H2O	in	Na2HPO4+13H20	124,09	
٠	•		Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	iņ	Na2HPO4+12H2O	129,56	•

Nentre che Horstmann aveva calcolato nel primo caso 215,2 nel secondo 78,6 e nell'ultimo 158,3.

229. H. MICHABLIS - Sul solfobromuro di fosforo, p. 777.

Il solfobromuro di fosforo PSBr<sub>3</sub> già ottenuto da Baudrimont e descritto come un denso liquido giallo, forma invece secondo l'autore degli ottaedri gialli fusibili a 35°; non è volatile senza scomposizione, e si scompone molto lentamente per l'azione dell'acqua; questo composto, oltre a formarsi per l'azione di H<sub>2</sub>S sopra PS<sub>5</sub>, si ottiene pure insleme ad altri prodotti per l'azione del bromo sul trisolfuro di fosforo.

230. R. BOBTTGER E TH. PETERSEN - Notizia sull'alizarina artificiale, p. 778.

Liebermann aveva detto che la sostanza ottenuta dagli autori per la fusione del diamidoantrachinone con potassa non era alizarina (V. p. 191); gli autori invece sostengono l'identità dei due prodotti; essi hauno inoltre determinato lo spettro di assorbimento dell'alizarina preparata dal diamidoantrachinone.

Wichelhaus fa una nota a questa memoria nella quale è detto che Liebermani ha trovato un'altro carattere differenziale fra l'alizarina e il prodotto che si ottiene dal biamidoantrachinone, in ciò che la sua soluzione nell'acido solforico concentrato è violetta, mentre quella dell'alizarina è rosso-giallo.

231. ALEX. NAUMANN-Sulla tensione di dissociazione del carbamato ammonico ; pagina 779.

232. A. STRECKER — Sul comportamento di alcuni diazoderivati coi solfiti alcalini, pag. 784.

Sciogliendo il nitrato di diazobenzina in una soluzione di bisolfito potassico, si ottiene un sale potassico della formola  $C_6H_7N_2SO_3K$ , che cristallizza con una mol. di acqua; esso si forma per l'equazione seguente.

#### $C_6H_4N_2NHO_3+2KHSO_3+H_2O=C_6H_7N_2SO_3K+KHO_3+SO_4H_2$

Coll'acido diazobenzolsol/órico e il bisolfito potassico si ottiene un sale potassico che non si può separare facilmente dal solfato potassico che contemporaneamente si forma; se però si satura il tutto con HCl può aversi per cristallizzazioni frazionate un acido della formola  $C_6H_8N_2SO_3$ , del guale furono esaminati i sali baritico e piombico: i sali di quest'acido sono differenti di quelli della stessa formola ottenuti dalla diazobenzina.

L'autore attribuisce al primo di questi acidi la formola di costituzione

$$C_6H_5-N-SO_3K,$$
  
 $\parallel$   
NH

ammettendo nella diazobenzina i due atomi di azoto congiunti nel modo seguente -N-. All'acido ottenuto dal diazobenzolsolforico da poi la formola C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH=NH, III N SO<sub>3</sub>H

supponendo per l'acido diazobensolforico (il quale del resto non forma sali) la costituzione  $C_6H_4 - N \equiv N$ 

233. G. KRAEMER E A. PINNER—Ancora una parola sui prodotti volatili della fabbricazione dello spirito, p. 787.

In questa nota, che è una risposta alle osservazioni di Kekulé sullo stesso argomento (vedi p. 539) gli autori sostengono la presenza dell'acetale nel prodotto cennato e dicono che essi nella prima memoria credettero inutile di accennare la presenza della paraldeide, e della metaaldeide che del resto avevano osservato, perchè era naturale il supporre la formazione di questi prodotti dietro l'esistenza dell'aldeide.

234. W. GIBBS-Corrispondenza di Cambridge (America) del 5 agosto 1871, p. 789. Questa corrispondenza contiene alcune esperienze di R. H. L ee sulla determinazione dei pesi atomici del cobalto e del nickel : Il metodo consiste nel preparare sali doppi della strichinina e della brucina col cobaltocianuro buritico o nickelcianuro baritico, bructarli completamente, ridurre l'ossido con l'idrogeno e pesare il metallo; per il cobalto ottenne in media 59,10 e pel nickel 58,01.

Oltre a ciò questa corrispondenza contiene alcune esperienze di Gibbs sopra i composti seiatomici del cobalto.

Il sale descritto dall'autore insième a Geuther come nitrato anidro roseccobaltico è un sale purpureo cobaltico della formola NH340Co2 NO3)6, come pure quello a cui avevano attribuito la formola coll'antica scrittura  $5NH_3Co_2O_32NO_5$ -+7HO è invece un sale purpureocobaltico  $40NH_3Co_2O(NO_3)$ 2+6H2O.

L'autore ha di più ottenuto un cromato purpureo cobaltico  $10NH_3Co_2O(CrO_4)_2+6H_2O$ ed un sale acido  $10NH_3Co_2(Cr_2O_7)_3+5H_2O$ , ambo in bei cristalli rosso arancio. Inoltre secondo esso al nitrato di *oxycobaltiaque* di Fremy spetta la formola  $CoO_2(NH_3)_4(NO_3)_2$  $+2H_2O$ . Gibbs ha pure ottenuto per l'azione del nitrito sodico sul così detto solfato acido purpureo cobaltico, in presenza di HCl, uno nuovo sale della formola

#### 10NH3C02Cl3(NO3)3+10NH3C02(NO3)6,

che cristalizza in ottaedri rosso granato ed è solubile nell'acqua.

235. R. GERSTL-La chimica nel 41° congresso dell'associazione Britannica in Edimburgo, p. 794.

236. V. NEYER — La chimica nel 44º congresso dei naturalisti e medici tedeschi in Rostock, p. 810.

Nella prima seduta del 18 settembre 1871 il prof. S c h u l z e di Rostock comunicò che ossidando il carbone puro con permanganato potassico in soluzione alcalina si forma, insieme a considerevole quantità di acido ossalico e di altri acidi non esaminati, un acido che in principio aveva detto antraconico e che poi fu riconosciuto come identico all'acido mellitico.

Nella seconda seduta del 49 settembre lo stesso prof. Schulze fece altre comunicazioni : una relativa ad una modificazione al processo di Schlösing per la determinazione dell'acido nitrico nelle acque correnti, ed un'altra sulla determinazione dell'acido carbonico nell'atmosfera. W i b e l parlò sulla composizione delle ossa antiche. Il professor B a e y e r fece alcuni esperienze relative al suo magnifico lavoro sulle sostanze coloranti derivate dal fenol (V. p. 534)

ll prof. L i m p r i c h t fece un resoconto di alcune nuove esperienze ch'egli ha fatto

insieme a S c h w a n e r t sul gruppo toluilentco.Da esse risulta che attualmente si conoscono con certezza tre alcooli toluilenici CiAH+10; isomeri, e forse un quarto isomero è il composto ottenuto da Amman nell'azione dell'amalgama di sodio sull'aldeide benzoica. La prima modificazione di questo composto ottenuta dal bromotoluilene e per la quale gli autori conservano il nome di alcool toluilenico, presenta un punto di fusione variabile fra 115 e 146°; con l'acido nitrico dà benzoina; col bromo bromotoluilene e benzile; con potassa alcoglica acido benzoico e toluilene; con l'acido acetico e l'anidride acetica fornisce un etere acetico C12H19O9(C9H3O)9; col cloruro di acetile da il composto precedente insieme ad una sostanza della formola C<sub>18</sub>H<sub>47</sub>O<sub>3</sub>Cl fusibile a 57°; con l'acido solforico concentrato fornisce per eliminazione di acqua un ossido toluilenico fusibile a 95°. Il secondo isomero  $C_{14}B_{14}O_{2}$  detto alcool isotoluilenico si produce come il precedente dal bromotoluilene, e si fonde a 96°, e dà un ossido isomero al precedente. La terza modificazione, cioè l'alcool stilbenico si ottiene per l'azione della potassa alcoolica sulla benzoina, e si fonde a 132; con il bromo fornisce pure bromotoluilene e benzile, con la potassa alcolica benzoato e toluilenidrato; con l'acido acetico, l'anidride, o il cloruro di acetile dà un etere fusibile a 135°; con l'acido solforico diluito un ossido tolulienico fusibile a 125°, e diverso da quello che si ottiene dalla benzoina fusibile a 54°.

ę.

Limpricht dà inoltre conto di alcune esperienze sul gruppo dell'acido mucico. Come è noto l'acido mucico  $C_6H_{10}O_8$  da un derivato clorurato (per l'azione di PCl<sub>5</sub>)  $C_6H_4Cl_2O_4$ , il quale coll'amalgama di sodio dà prima l'acido idromuconico  $C_6H_8O_4$  e quindi l'acido adipico  $C_6H_{10}O_4$ ; ora l'acido idromuconico sciolto nell'acido acetico fornisce per l'azione del bromo acido bromoadipico  $C_6H_8Dr_2O_4$ , il quale con Ag<sub>2</sub>O si trasforma in un acido della formola  $C_6H_8O_4$ , al quale l'autore dà il nome di muconico che si dava prima all'altro acido  $C_6H_8O_4$  che è stato detto idromuconico.

Nella terza seduta che ebbe luogo il 21 settembre, il prof. Schulze prende la parola per dire ch'egli insieme a Carstenjen e a Baeyer hanno riconosciuto l' identità dell'acido antraconico col mellitico. In seguito B. T o I I e n s parla della trasformazione dell'alcool allilico in acido acrilico passando per l'intermezzo dell'acido bibromopropionko (v. p. 605) e crede che ciò confermi per l'alcool allilico la formola  $CH_2=CH-CH_2OH$ e quinti per l'acido crotonico fusibile a 71° quella  $CH_2=CH-CH_2CO_2H$  la qualcosa dà luogo ad una discussione a cui prendono parte Jacobsen, Liebermann e V. Meyer; il primo propone la spugna di platino per trasformare direttamente l'alcool allilico in acido acrilico; il secondo dinanda se l'acido dibromopropionico ottenuto da Tollens sia identico a quello di Friedel, il che Tollens afferma e V. Meyer influe sostiene per l'acido crotonico la formola  $CH_3-CH=CH-COOH$  data da Kekulè, alla quale si è condotto secondo lui dal fatto che quest'acido dà acido acetico solamente per la fusione con la potassa, se si ammette la legge di Marasse sulla scomposizione di questa serie di acidi con la potassa (4).

Nella stessa seduta R i e th fa l'esposizione di alcune esperienze da lui intraprese per determinare la densità di vapore del potassio, e descrive inoltre un nuovo regolatore per il gas.

ll Dr. Carstenjen ha ottenuto l'etere dell'acido isosuccinico facendo bollire con anidride fosforica un miscuglio di formiato con lattato di etile.

Nella quarta ed ultima seduta (23 settembre) ebbero luogo comunicazioni di Schrader sulla disinfezione, di Tollens intorno all'azione dell'ammoniaca sul sesquicloruro di carbonio, e di Ulex, di Scheibler, di Boettgere di Liebreich sopra varj argomenti.

237. Patentiper la gran Brettagna e l'Irlanda, p. 811.

E. PATERNO.

(1) Tanto la formola data da Tollens per l'acido crotonico, quanto la legge della scomposizione degli acidi della serie acrilica per l'azione della potassa furono date per la prima volta da me. E. P.

#### Journal für praktische Chemie

Vol. IV fasc. 43° al 47°.

B. W. GERLAND-Comportamento dell'acido solforoso coi fosfati e simili composti, p. 97-139.

I più importanti risultati di questo lavoro, traducendo il riassunto che ne dà l'autore, sono:

I. L'anidride solforosa sciolta nell'acqua agisce su molti fosfati non scomponendoli, come fanno gli acidi energici, ma formando con essi de' composti solubili anche quando il corrispondente solfito sia poco o punto solubile. I fosfati basici si combinano con 4 a 6 molecole di SO<sub>2</sub> ed i fosfati neutri con 2 molecole : da queste soluzioni eliminando l'anidride solforosa si possono riottenere i primitivi fosfati o bibasicl o monobasici; in questi casi non v'ha formazione di acido fosforico libero. Dei fosfati appartenenti a questa classe furono istituite ricerche sui seguenti :

a. Il fosfato tricalcico si scioglie facilmente nell'acido solforoso. Le soluzioni concentrate si scompongono a temperature superiori a 18° e formano fosfato bi e monocalcico e solfito cálcico. Le soluzioni concentrate come le diluite vengono scomposte dall'alcool se lasciate nel vuoto alla temperatura ordinaria o più rapidamente coll'ebollizione sotto debole pressione, e danno fosfato bicalcico monoidrico e solfito calcico. Invece le soluzioni rapidamente scaldate e bollite sotto la pressione ordinaria depositano il nuovo composto fosfato-solfito tricalcico in istato cristallino.

Questo corpo si distingue dai menzionati miscugli di fosfato dicalcico e solfito calcico per la sua grande stabilità. Come mezzo di concime e di disinfezione ha un interesse de' più generali. La sua composizione veramente fuor delle ordinarie rendeva desiderabile di ottenere i corrispondenti composti di altri metalli; ma le ricerche istituite rimasero senza successo. — Il fosfato dicalcico idrico si scioglie abbondantemente nell'acido solforoso, e dalla soluzione può riottenersi il fosfato della primitiva composizione. Tutte queste soluzioni ritengono energicamente il gaz assorbito; ma quelle dei fosfati basici in molto più alto grado di quelle dei neutri, cosicche nel vuoto dalle prime si sviluppa abbondantemente SO<sub>2</sub> ma non dalle seconde.

b. Il fosfato magnesico basico ed il neutro ed il fosfato ammonico-magnesico si sciolgono abbondantemente nell'acqua satura di SO<sub>2</sub> e precisamente i primi due senza scomporsi, mentre l'ultimo se viene usato in eccesso lascia un residuo di fosfato magnesico neutro. Queste soluzioni in circostanze diverse danno cristalli del medesimo composto.

c. I fosfati basico e neutro di manganese si comportano molto similmente ai fosfati magnesiaci. Le soluzioni lasciate nel vuoto danno cristalli che consistono principalmente di fosfato neutro; invece facendo bollire le soluzioni dei due composti si ottiene fósfato basico cristallino.

d. Il fosfato di rame sciogliesi in minor quantità nell'ac. solforoso. La soluzione deposita alla temperatura ordinaria dei cristalli di solfito cuproso-cuprico, e coll'ebollizione un fosfato probabilmente della prima composizione.

e. Il fosfato d'uranio sciogliesi solamente in assai scarsa quantità nell'ac. solforoso. La soluzione deposita di nuovo il fosfato senza alterazione.

f. I cristalli di fosfato trisodico sciogliendosi assorbiscono tanto SO<sub>2</sub> che è sufficiente a separare tutto il sodio allo stato di solfito acido.

La soluzione concentrata quale si ottiene saturando i cristalli con  $SO_2$  presenta lo strano fenomeno di separarsi col riposo in due strati ben distinti, i quali per agitazione ricostituiscono un liquido omogeneo. Coll'ebollizione separasi meno di  $\frac{5}{6}$  dell'SO<sub>2</sub> assorbito. II. L'acido solforoso non ha azione sui fosfati bismutico, stannoso, stannico e metastannico.

III. L'acido solforoso sciolto nell'acqua agisce su alcuni fosfati scomponendoli, nello stesso modo cioè degli altri acidi energici, sicchè formansi solfiti ed acido fosforico libero. Questo comportamento fu dimostrato pei fosfati argentico, piombico e baritico

IV. L'arsenito e l'arseniato calcici ed il vanadato di rame colla soluzione acquosa di SO<sub>2</sub> si comportano come i fosfati della 4<sup>a</sup> classe. La soluzione dell'arsenito calcico. coll'ebollizione scomponesi in solfito calcico; quella dell'arseniato depone lentamente solfato calcico formatosi a spese dell'ossigeno dell'ac. arsenico; e la soluzione del vanadato bollita dà scaglie giallo d'oro di spiendore metallico che sembrano essere so lfitovanadito di rame.

V. L'ossalato calcico sciogliesi nell'acido solforoso solamente in traccia e non soffre veruna scomposizione.

F. GOPPELSROBDER-Comunicazioni, p. 139-159

Sin dal 1870 l'autore incominciò a determinare periodicamente le quantità di acido nitrico contenuto nelle acque potabili di Basilea e nelle acque là cadute dall'atmosfera : di queste ultime determinò qualitativamente anche l'acqua ossigenata, l'acido nitroso, e l'ammomiaca.

A determinare la quantità di acido nitrico l'autore segue il metodo di Marx da lui stesso perfezionato (V. Journal für praklische Chemie [2] 4, 198), metodo che permette di fare la determinazione in meno di mezz'ora. Quale media di 98 determinazioni (da ottobre 1870 a tutto giugno 1871) trovò che la quantità di N $_2O_5$  sopra un milione di parti d'acqua caduta è compresa fra una traccia e 13,6 p.. Barral, Boussingault ed altri avevano trovato i limiti 0,1 e 16,0.

A mettere poi in chiaro il valore di un'acqua riguardo alla sua salubrità, l'autore propone le seguenti operazioni :

1. Constatare la presenza dell'acqua ossigenata con tintura di guajaco e vitriolo di ferro (Schönbein).

**3.** Constatare la presenza dell'acido nitroso colla salda d'amido contenente joduro potassico (Schönbein).

3. Dimostrare la presenza di NH<sub>3</sub> con soluzione di sublimato contenente goccie d'idrato o carbonato potassico.

4. Determinare l'acido nitrico mediante soluzione d'indaco.

Se l'acido nitroso presentasi in notevole quantità, si può determinare mediante soluzione titolata di permanganato. Meritano poi particolari osservazioni le particelle organiche ed organizzate sospese nell'aria.

Nelle acque sorgive di Basilea l'autore trovò quantità di  $N_2O_5$  (in forma di nitrato) variabili da gr. 0,0010 a gr. 0,4004 per i litro d'acqua. Volendo usare l'indicato metodo, come già fece notare Marx (V. Zeitschrift für analytische Chemie von R. Fresenius, anno 1868 pag. 412) l'acqua non deve contenere per ogni 100 cc. più di 5 o 6 milligrammi d'acido nitrico, poiché altrimenti pei prodotti d'ossidazione dell'indaco il liquido si colora così fortemente che la reazione finale perde in intensità; le acque che ne contengono in maggior dose devono essere convenientemente diluite.

Siccome nelle acque ordinarie la quantità d'acido nitroso è quasi sempre assai scarsa così la si può trascurare quantunque nella determinazione di  $N_2O_5$  l'intriti agiscano sull'indaco come fanno i nitrati.

P. SCHUTZENBERGER-Sopra una nuova classe di composti platinici, p. 459.

H. SPIRGATIS—Sopra una resina fossile, forse appartenente alla flora del succino, p. 171-175.

Nelle coste della Prussia si è trovato un pezzo grosso mezzo pugno d'una nuova resina contenuta entro una scorza fragile ed opaca. Detta vesina è giallo-verdognola, quasi trasparente, elastica, di tale, consistenza da potersi facilmente tagliare

colle forbici, inodora e lasciata all'aria s'indurisce. Il suo peso specifico è 0,934 moito vicino a quello della Krantzite, e come questa è quasi indifferente all'azione dei solventi. Tenuta qualche tempo a 100° diviene fragile bruna ed assorbe ossigeno : a 300° si fonde ed a più alta temperatura si scompone. Scaldata nell'aria brucia con fiamma fuliginosa, sviluppando un odore caratteristico e lasciando 0,33 0/0 di cenere.

Non si potè ottenere acido succinico nè dall'estratto etereo nè tra i prodotti di sublimazione : fattane l'analisi elementare si trovò

la quale composizione è alquanto differente da quella del succino.

Per ciò sembra erronea l'opinione di coloro che ammettono essere la nuova resina un'ambra molle in istato di divenire vero succino. Invece riguardo alla composizione centesimale è molto simile all'asfalto di Bentheim (Stromeyer), alla resina dell'India orientale (Duflos), ed a quella di Settling Stones (Johnston).

E. PATERNÒ E G. PISATI-Azione del percloruro di fosforo sull'aldeide biclorurala, p. 173-178 (V. questa Gazzetta p. 461).

R. HERMANN-Ricerche sui composti di ilmenio e niobio, p. 178-210.

L. J. HEITZE-Sulla conoscenza di alcuni composti del cromo, p. 211-226.

Azione dell'ammoniaca sul clorocromato potassico.

Dall'azione dell'ammoniaca secca sul clorocromato potassico pure secco, risulta m sale insolubile nell'alcool e nell'etere, solubile nell'acqua e che cristallizzato ripeta tamente e seccato a 100º diede all'analisi risultati conducenti alla formola (3CrO<sub>2</sub>)(20K). Questo sale scaldato con NaCl ed H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sviluppa acido clorocromico CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : cogli or dinari reattivi si comporta come gli altri sali di cromo.

Se invece si fa agire NH<sub>3</sub> sul clorocromato potassico sospeso nell'etere ottiessi cromato amido-potassico :

$$CrO_{2} \begin{cases} Cl \\ OK + 2NH_{3} = CrO_{2} \begin{cases} H_{3}N + NH_{4}Cl; \\ OK \end{cases}$$

è un sale di color rosso granato, solubile solamente nell'acqua; scaldato con NaOH non dà ammoniaca ma ne sviluppa abbondantemente se è scaldato da solo: scaldato con  $H_2O$  in tubi chiusi dà :

$$(CrO_2 \{ \frac{OK}{NH_2} \} + H_2O = Cr_2O_5(OK)_2 + 2NH_3;$$

trattato con N2O3 dà :

$$2(\text{CrO2} \left\{ \begin{array}{c} 0K\\ NH_2 \end{array} \right) + N_2O_3 = Cr_2O_5(0K)_2 + 2H_2O + 4N;$$

cogli altri reattivi si comporta come gli altri composti del cromo.

Azione dell'ammoniaca sull'acido clorocromico.

L'ammoniaca secca diluita con 4 vol. d'aria agendo sull'acido clorocromico da ossido di cromo.

Se l'ac. clorocromico è disciolto nell'ac. acetico glaciale, l'ammoniaca vi produce la seguente reazione :

$$2CrO_{2}Cl_{2}+6C_{2}H_{4}O_{2}+6NH_{3}=Cr_{2}O_{6}(C_{2}H_{5}O)_{6}+4NH_{4}Cl+4H_{2}O+2N$$

Se invece l'ac. clorocromico è sciolto nel cloroformio coll'azione dell'ammoniaca

formasi una polvere bruna insolubile nel cloroformio, etere, alcool, ac. acetico, difficilmente soluble nell'acqua, solubile negli acidi : scaldata con NaOH sviluppa NH<sub>3</sub>. L'analisi di questa sestanza conduce alla formola

> CrO<sub>2</sub> ONH<sub>46</sub> CrO<sub>2</sub> CrO<sub>2</sub> ONH<sub>4</sub>

è il sale ammonico dell'acido 3CrO<sub>2</sub> già descritto da Thorpe. Questo chimico avendo scaldato in tubi chiusi l'acido clorocromico ottenne il composto  $Cr_{3}O_{6}Cl_{2}$  (1) da lui rappresentato così :

$$\operatorname{CrO}_{2}\left\{ \begin{smallmatrix} Cl \\ 0 & Cr'' \end{smallmatrix} \right\} \operatorname{CrO}_{2}.$$

Il precedente sale ammonico ed il sale potassico ottenuto dall'azione dell'ammoniaca sul clorocromato potassico dovrebbe rappresentarsi rispettivamente colle formole:

 $CrO_2 \left\{ \begin{array}{c} ONH_4 & ONH_4 \\ O & Cr'' & O \end{array} \right\} CrO_2 \\ CrO_2 \left\{ \begin{array}{c} OK \\ O & Cr'' & O \end{array} \right\} CrO_2 .$ 

Azione di altri composti sul clorocromato potassico.

Trattando il clorocromato con una soluzione acquosa e calda di KCy pel successivo raffreddamento ottiensi K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> e sviluppo di CyCl.

L'acido nitroso agendo sul clorocromato da NO<sub>2</sub>Cl liquido bollente a 5°.

Analogamente ottiensi NO<sub>2</sub>Br per l'azione dell'acido nitroso sul bromocromato potassico preparato trattando  $K_2Cr_2O_7$  con HBr. E siccome Guyot ha ottenuto il jodocromato potassico (2) così è molto probabile si possa preparare anche NO<sub>2</sub>J.

A. FRENZEL-Pucherite, p. 227-231.

nd in

2

.

ź;

t

t

E. BUDDE-Sopra l'azione della luce sul cloro e sul bromo, p. 231-237.

È una notizia preliminare d'un lavoro di grande interesse.

Se una delle bolle d'un termometro differenziale pieno di cloro ed avente per indice una colonnetta d'acido solforico saturo di questo gas, si pone successivamente nelle varie regioni dello spettro solare, mentre l'altra si tiene all'oscuro, si osserva spostarsi l'indice dalla prima verso la seconda bolla tanto più quanto è più energica l'azione chimica dei raggi luminosi. Se tutte e due le bolle si ripongono all'oscuro l'indice ritorna a zero, e si sposta in senso contrario se s'illumina quella delle bolle che nel primo esperimento era rimasta all'oscuro. Usando un termometro differenziale ad aria od uno a  $CO_2$  non si osserva il precedente fenomeno, sicchè si può conchiudere :

1º o la luce scompone un certo numero di molecole di cloro risolvendole in atomi liberi e producendo così un aumento di volume;

2º o la luce fa un lavoro che alla sua volta si trasforma in calore e produce la dilatazione del gaz;

3º ovvero infine il fenomeno osservato prova che mentre pel nero fumo ed altri corpi assorbenti sono più caldi i raggi meno rifrangibili, pel cloro accade il contra-

(1) Chem. News 1869 p. 243.

(2) V. Gazz. chim. ital: p. 551.

rio : sicchè sarebbe malfondata la solita divisione che si fa dello spettro riguardo alle sue proprietà termiche.

L'autore crede molto più probabili le due prime conclusioni e specialmente la seconda. Egli pensa che se il cloro si trovasse mescolato coll'idrogeno gli atomi di quello resi liberi per l'azione della luce attaccherebbero le molecole di questo per formare HCI: se invece il cloro fosse solo gli atomi divenuti liberi scorrerebbero tra le molecole e s'incontrerebbero fra loro per ricostituire Cl<sub>2</sub>, forse con sviluppo di calore, mentre altre molecole si scinderebbero alla loro volta in atomi liberi; così per un dato grado d'illuminazione e di temperatura si stabillrebbe una specie di equilibrio tra il numero delle molecole risolventisi in un dato tempo in atomi liberi ed il numero di quelle ricostituentisi in egual tempo per l'incontro di essi.

BENNO FRANZ-Tabella pel titolo d'una soluzione acquosa di tungstato sodico neutro pag. 238-240.

La tabella è fatta determinando le indicazioni date a 24°,5 dal volumetro di Gay-Lussac immerso in soluzioni acquose di tungstato il titolo delle quali varia di 5 in 5 p. per 100 : i gradi intermedii sono stabiliti per interpolazione. Il tungstato sodico fu preparato fondendo 100 p. di soda calcinata, con 150 p. di wolfram polverizzato e 15 p. di nitrato sodico.

H. KOLBE-Mode della chimica moderna, p. 241-271.

É una critica della moderna nomenclatura chimica (specialmente tedesca) e dei modi di trattare i problemi concernenti la costituzione dei composti (1).

O. LOEW — Sopra alcuni fenomeni elettrocapillari, p. 271-276.

Se si versa una soluzione concentrata di monosolfuro potassico sopra un icristallo di solfato ramico, questo copresi d'uno strato di solfuro ramico e la soluzione si colora a poco a poco in giallo-oscuro per formazione di bisolfuro potassico: dopo 13 ore sotto lo strato di solfuro ramico trovasi rame metallico senza traccia di solfato.

Se si ripete l'esperienza con un cristallo di nitrato argentico trovasi che anche dopo 24 ore sotto lo strato di solfuro argentico v'ha un po' d'argento metallico ma per la maggior parte è nitrato primitivo.

Se invece di solfuro potassico s'adopera idrato potassico, col solfato di rame ottiensi un miscuglio d'ossido e d'idrato insieme con una soluzione azzurra d'ossido ramico nella potassa, mentre col nitrato argentico sotto il sottile strato di ossido trovasi il sale primitivo inalterato.

Siffatti fenomeni detti dall'A. chemosmotici e specialmente quelli offerti dal solfato ramico concordano con quelli osservati da Becquerel (2) e da lui chiamato elettrocopillari.

W. STEIN-Sulla teoria dei colori dei corpi, p. 276-280.

L'A. fondandosi sopra alcune idee, invero troppo generali, sulla natura dei colori e sul loro modo di combinarsi sforza di dare una spiegazione teoretica di qualche fatto relativo al colore dei corpi.

li nero, non risultante per interferenza ma quale colore d'un corpo, è colore composto, e si può ottenere ad esempio impastando con acqua un miscuglio di p. 4,5 d'oltremare azzurro, p. 6 di giallo d'uranio ed il 1 di minio: questo miscuglio diviene azzurro aggiungendogli un corpo bianco (carbonato baritico o spato pesante).

È evidente che a spiegare questo e simili fatti non basta dire, come dice l'autore, la composizione dei colori altro non essere se non composizione di movimenti.

W. STEIN-Sulla determinazione di solfo nell'oltremare d'allumina, p. 281.

L'A. aveva già fatto tale determinazione coll'acido arsenioso ed aveva in seguito

- (1) Di goesta memoria daremo successivamente il sunto.
- (2) Comptes rendus 1867 p. 919 e 1211.

raccomandato il solfato di rame od in sua vece il cloruro : però da nuove determinazioni fatte risultò che quest'ultimo non può servire.

R. BLOCHMANN-Sullo spettro del calcio, p. 282-286.

Il cloruro calcico puro posto su fil di platino nella fiamma d'una lampada Bunsen dà tosto uno spettro molto splendente fuggevole, dovuto a particelle di sostanza trascinate dal rapido vaporizzarsi dell'acqua igroscopica : in seguito quando il CaCl<sub>2</sub> rimasto sul filo si è fuso, a poco a poco apparisce di nuovo lo spettro ma meno splendente di prima : ed infine lo spettro svanisce perchè rimane sul filo un residuo molto meno volatile del cloruro ordinario.

Le differenze già osservate da Fleck negli spettri offerti da diverse porzioni di CaCl<sub>2</sub> ottenute per successive precipitazioni con ossalato ammonico, calcinazione, e dissoluzione in HCl puro, molto probabilmente debbonsi attribuire a differenze di temperatura nella fiamma ed a presenza di un po' di Sr ed Na.

CH. GIBARD E G. VOGT. — Formazione di monoamine secondarie ecc. p. 286-292. (V. 11 sommario dei Comptes rendus.)

A. DITTE-Preparazione e proprietà d'un solfuro di selenio, p. 289-292. (V. il sommario dei Comptes rèndus)

PETER GRIESS—Sull' etere etilico dell'acido uramidobenzoico e su quello dell'acido carbossamidobenzoico; p. 292-297.

L'antore aveva già pubblicato (1) che fondendo insieme urea ed acido amidobenzolco, formasi acido uramidobenzolco

$$C_7H_7NO_2 + COH_4N_2 = C_8H_8N_2O_3 + NH_3$$
,

ed aveva inoltre indicato (2) che l'acido uramidobenzoico lasciato lungo tempo a circa '200° si trasforma in acido carbossamidobenzoico :

 $2C_8H_8N_2O_3 = C_{15}H_{12}N_2O_5 + COH_4N_2$ .

Facendo agire sull'urea gli eteri del l'acido amidobenzoico, formasi un miscuglio che digerito con soluzione diluita di soda, e lavato il residuo con acido cloridrico indi scioltolo in alcool diluito si ottengono i due nuovi eteri, che si separano mediante ripetuto trattamento con acqua calda, la quale scioglie solamente. l'etere dell'acido uramidobenzoico. Questo cristallizza dalla soluzione acquosa in laminette bianche, lucenti, senza odore e sapore, fusibili a 176°; colla potassa dà acido uramidobenzoico ed alcool.

Il secondo etere, insolubile nell'acqua, ma solubile nell'alcool diluito può ottenersi in sottili aghi bianchi, senza odore e sapore, e fondentisi a 162°; la potassa alcoolica lo scinde in alcool ed acido carbossamidobenzoico.

Questi eteri si preparano meglio facendo agire l'etere cloridrico dell'acido amidobenzoico sul cianato potassico: così ottiensi direttamente il primo etere ma questo si trasforma nell'altro sia scaldandolo a lungo alla sua temperatura di fusione, sia assoggettandolo alla distillazione secca. I detti eteri possono anche ottenersi fondendo e lasciando subito raffreddare il composto risultante dall'azione del cianogeno su una soluzione alcoolica d'acido amidobenzoico: ottiensi una massa giallognola in gran parte formata di etere etilico dell'acido uramidobenzoico.

L. TROOST E P. HAUTEFRUILLE — Sui cloruri ed ossicloruri del silicio, p. 298-307. (V. il sommario dei Comptes rendus)

(1) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1869. p. 47.

(2) Loco citato 1869, p 434.

. . 1

J. GOTTLIEB-Su la formazione e le proprietà dell'acido monoclorocitramalico, pagina 308-322.

H. KOLBE-Sulla composizione razionale dell'acido clorocitramalcico, p. 322-324. G. PISATI.

#### Comptes Rendus de l'Academie des Sciences

#### t. LXXIII, dal N. 1 al N. 10.

L. GRUNER—Sulla scissione dell'ossido di carbonio per l'azione contemporanea del ferro metallico e dei suoi ossidi, p. 28-32.

Lowthian Bell aveva osservato di recente che i minerali di ferro sottoposti all'azione dei gaz degli alti forni alla temperatura di 300 a 400°, non solo si riducono parzialmente, ma anche si ricoprono di carbone; lo stesso effetto si ha con l'ossido di carbonio puro verso 300 o 400°, mentre al rosso in nessuno dei due casi ha luogo riduzione. L'autore ha sottoposto a nuovo esame questi fenomeni ed è pervenuto alle seguenti conclusioni:

1º Facendo passare CO sopra il minerale di ferro a 3 o 400° l'ossido di ferro è ridotto progressivamente, a partire dalla superficie esterna di ciascun frammento; dacchè una porzione qualunque della crosta esterna di questo pezzo si trova ridotta allo stato *metallico*, il minerale si fende in tutti i sensi, aumenta di volume e si copre di carbone polveroso.

**2º** A misura che la riduzione si avvicina al suo termine, il deposito carbonoso diventa meno abbondante, cesserebbe forse anche di prodursi dal momento in cui l'ossido di ferro fosse completamente ridotto, ove questa riduzione assoluta potesse realizzarsi.

 $3^{\circ}$  Facendo passare CO sul ferro metallico a  $300-400^{\circ}$ , il ferro si ricopre pure di carbone polveroso, qualora l'azione riduttrice dell'ossido di carbonio si trovi parzialmente temperata, sia per la presenza di una piccola quantità di CO<sub>2</sub> sia per quella di una sorgente qualsiasi di ossigeno, capace di trasformare in CO<sub>2</sub> una porzione minima del CO.

4°. Al contrario, il CO puro e secco abbandonerà al ferro metallico tanto meno carbone, quanto più il ferro sarà esente da ogni miscuglio di ossido, in modo che la raazione da 3 a 400° sarebbe forse nulla, se la esperienza potesse farsi con ferro assolutamente esente di ossido.

5° il carbone polveroso che si depone nelle esperienze di sopra é una specie di *carbone ferroso*, un vero composto di carbone e ferro, contenente al massimo 5 a 7 per cento di ferro, ed in oltre una piccola quantità di ossido di ferro.

6° L'acido carbonico agisce sul ferro sempre come ossidante; fra 3 e 400° l'azione è poco energica; si produce una piccola quantità di perossido, di ossido magnetico e di protossido, che non sono mai accompagnati da deposito di carbone.

7° La formazione del carbone ferroso è il risultato di una specie di sdoppiamento del CO; in ultima analisi 2CO si trasformano in  $CO_2+C$ , ma questa reazione non si produce mui direttamente; bisogna perchè essa abbia lungo la presenza simultanea del ferro metallico e dei protossido; il ferro per fissare il carbone, il protossido per ritenere momentaneamente l'ossigeno. Questa doppia reazione può rappresentarsi colle due formole :

> $3FeO+CO=Fe_{3}O_{4}+C$ ,  $Fe_{3}O_{4}+CO=3FeO+CO_{2}$ .

8°Il ferro spatico ed il protossido di ferro, per l'azione di CO<sub>2</sub> sono rapidamente trasformati in ossido magnetico senza deposito di carbone; l'ossido di carbonio nelle stesse condizioni dà invece un deposito.

Ξ.

9º Se nelle esperienze che danno il carbone ferroso si eleva la temperatura sino al rosso vivo, il deposito di carbone cessa subito, ed inoltre il carbone anteriormente deposto sarà bruciato se si trova in presenza di una porzione di ossido di ferro non ridotto.

10° Riguardo alla teoria degli alti forni bisogna osservare che il carbone deve deporsi sul minerale alla parte *superiore* dei fornelli, e che questo carbone polveroso, pel suo miscuglio intimo con l'ossido di ferro, deve facilitare nella regione *media* dei fornelli, la riduzione ulteriore del minerale e quella del CO<sub>2</sub>.

11º Infine resterebbe a domandare se certe grafiti ferrose naturali non si formino come il carbone ferroso per l'azione del CO sull'ossido di ferro.

L. HENRY — Sui monocloruri degli acidi bibasici, p. 39-42. (V. Gazzetta chimica italiana p. 529.)

L'autore dà il nome di cloruro di etiloxiloxalile al corpo  $C_2O_2C_{2H_5O}$  descritto in questa memoria.

P. CHAMPION-Sulla preparazione industriale e le proprietà della nitroglicerina; pagina 42-46.

Si prepara con molto vantaggio la nitroglicerina versando la glicerina bruscamente nel miscuglio d'acido nitrico e solforico, agitando 10 secondi circa, e versando quindi il miscuglio in 15 a 20 volte il suo volume di acqua; allora la nitroglicerina si precipita allo stato oleoso. Le proporzioni per la fabbricazione industriale sono :

Glicerina a 31 -gradi	380gr
Acido azotico fumante a 50 gradi	1000
Acido solforico	2000

Con queste proporzioni si ottengono gr. 760 di nitroglicerina cioè il 200 per 400. Per avere l'acido azotico a 50° si prende quello fumante del commercio, e si distilla sul suo peso di acido solforico raccogliendo la prima metà solamente, dalla quale si leva poi l'acido ipoazotico che contiene distillandola sul biossido di manganese, o facendovi passare una corrente d'aria o d'acido carbonico, mentre si mantiene alla temperatura di 70. La glicerina del commercio segna 28 gradi. e si porta a 31 scaldandola per più ore al bagno ad olio alla temperatura di 133°.

La nitroglicerina ottenuta col processo cennato è un liquido oleoso, incoloro, ed inodore della densità di 4,60. La nitroglicerina quando viene scaldata comincia a bollire a 185° e non detona che al di là di 240°; al rosso oscuro prende lo stato sferoidale e si volatilizza senza esplosione; per l'urto detona violentemente.

P. GUYOT-Sopra il jodocromato potassico, p. 46-47. V. Gazzetta chimica p. 554.

G. LEBON-Sulla santina e la sua ricerca nei calcoli vescicali, p. 47-48.

L'autore all'occasione dell'analisi di un calcolo contenente santina, osserva che la reazione di questa sostanza con l'azione successiva dell'acido nitrico e dell'ammoniaca, ha solamente valore per la santina pura, mentre che viene mascherata quando vi è'in presenza acido urico, come è il caso più comune. Perciò bisogna quando si cerca la santina in presenta dell'acido urico, trattare a caldo con acido cloridrico che sciòglie la prima e lascia il secondo.

B. CORENWINDER—Ricerche chimiche sulle barbabietole. Memoria 5<sup>a</sup>. Distribuzione delle materie minerali nella radice di questa pianta, p. 95-99.

L'autore ha fatto l'analisi di alcune barbarbietole coltivate in Italia nelle 'provincie di Modena, Milano, Bologna e Vicenza, determinandone la densità del succo, la quantità di zucchero che contiene e la natura e quantità delle sostanze saline: comparando i risultati ottenuti con quelli forniti da altre barbabietole coltivate al nord della Francia è pervenuto a delle conseguenze fra cui più importanti sono quelle che il succo delle barbabietole italiane era molto più povero in zucchero (da gr5,250 a gr8,500 per decilitro) di quello delle francesi (da gr9,070 a 13,240); invece vi abbodano i sali potassici, i quali sono in tanto maggiore proporzione quanto minore è l quantità di zucchero.

A. DITTE-Calorico di combustione del magnesio, dell'indio, del cadmio e dello zinco, p. 108-111.

L'autore a proposito delle sue ricerche sul calorico di combustione di questi metalli, delle quali abbiamo dato il sunto a p. 554 di questa Gazzetta. mette in chiaro alcune relazioni che legano il calorico di combustione con altre proprietà di questi metalli,

A. DITTE-Dell'influenza che esercita la calcinazione di alcuni ossidi metallici sul calore sviluppato durante le loro combinazioni, p. 111 112.

A. CLERMONT — Sopra un modo di preparazione dell'acido tricloroacetico, pagina 112-113.

L'autore prepara l'acido tricloracetico, per l'ossidazione dell'idrato di cloral, cioè modificando un poco il metodo già notissimo di Kolbe.

P. CHAMPION-Sulla dambonite ed il damboso nitrato, p. 114-116.

La dambonite, corpo recentemente scoperto da Aimè Girard, produce per l'azione di un miscuglio di acido nitrico e solforico, un prodotto nitrato che può cristallizzarsi dall'alcool, e che detona per l'urto. Il damboso, ottenuto per l'azione di HJ sulla dambonite, trattato egualmente da pure un prodotto nitrato, cristallizzabile dall'alcool e che detona con più violenza del precedente.

L'autore ha inoltre esaminato un derivato bromurato dell'eritrite della formola  $C_8H_8Br_2O_4$ , che si produce scaldando in tubi chiusi a  $440^\circ$  l'eritrite con HBr concentrato; cristallizza dall'alcool e si fonde a  $430^\circ$ ; questo composto per l'azione di un miscuglio di acido nitrico e solforico fornisce un derivato binitrato  $C_8H_6Br_2O_4(2AzO_4)$ , cristallizzato in lunghi aghi bianchi fusibili a  $75^\circ$ ; un composto simile della formola  $C_8H_6Cl_2O_4(2AzO_4)$ , si ottiene partendo dal derivato clorurato dell'eritrite descritto da de Luynes; esso cristallizza facilmente dall'alcool e fonde a  $60^\circ$ .

AMAGAT-Sulla compressibilità e la dilatazione dei gaz, p. 183-186.

CHABRIER—Della esistenza e della funzione dell'acido nitroso nel suolo, p. 186-191. Daile esperienze dell'autore risulta che le terre propriamente dette contengono tutte acido nitroso, eccettuata la safre chè un'argilla limonosa e agglutinata. Inoltre, mentre che per l'acido nitrico particolarmente nei tempi secchi, si accumula alla superficie del suolo, per l'acido nitroso avviene l'inverso cioè la quantità diminuisce coll'approssimarsi alla superficie, perchè sembra che allora si trasformi per l'azione degli agenti atmosferici in nitrato.

A. DITTE — Dell'influenza esercitata dalla calcinazione di alcuni ossidi sul calore sviluppato durante le loro combinazioni, 2º nota; p. 191-195.

L. HENRY-Sintesi dell'acido ossalurico, p. 195-198. (Vedi Gazzetta chimica p. 533).

G. BOUCHARDAT-Produzione artificiale della dulcite, p. 199-200.

Lo zucchero di latte invertito, o galactoso, si converte per l'azlone dell'idrogeno nascente sviluppato con l'amalgama di sodio, in un corpo che per le sue proprietà sembra identico alla *dulcite*, principio naturale estratto per la prima volta dalla manna del Madagascar.

DUBRUNFAUT-Nota sulla fermentazione e sul fermento alcoolico, p. 200 204.

H. DUSQUESNEL-Dell'aconitina cristallizzata, p. 207-209.

Per estrarre questo corpo, principio attivo dell'aconito Napel, si tratta la radice di

questa pianta con alcool concentrato contenente  $\frac{4}{100}$  d'acido tartrico; poi si elimina

l'alcool per distillazione a bassa temperatura, si tratta il residuo con acqua, si filtra, si agita con etere per togliere le materie coloranti, poi si satura con bicarbonato sodico e si agita nuovamente con etere, il quale trasporta l'alcaloide libero, e lo abbandona poi per lo svaporamento sotto forma di tavole incolore rombicbe o esegonali. L'aconitina è un alcaloide della formola  $C_{27}H_{40}NO_{10}$ , che si scompone facilmente pel riscaldamento; è quasi insolubile nell'acqua, ma si scioglie nell'alcool, l'etere, la benzina e il cloroformio; forma cogli acidi sali ben cristallizzati; devia a sinistra il piano di polarizazzione.

GRÉHANT E DUQUESNEL — Sull'azione fisiologica dell'aconitina cristallizzata, pagina 209-211.

Dalle poche esperienze fatte dagli autori sulle rane, sembra che in piccola dose l'aconitina agisca come la curarina, distruggendo dapprima il potere motore dei nervi : in dose più grande (i mlg.) ferma prima di tutto i movimenti del cuore; quindi si arresta l'assorbimento e l'avvelenamento non può continuare che per imbibizione.

ED. MATHIEU R V. URBAIN—Dei gaz del sangue : Esperienze fisiologiche sulle circostanze che ne fanno variare la proporzione nel sistema arterioso, p. 216-220.

Gli autori esaminano in questa memoria le influenze diverse che fanno variare la quantità dei gaz contenuti nel sangue arteriale, e giungono ai seguenti risultati:

1º. I salassi producono diminuizione nella quantità di ossigeno.

2°. La quantità di gaz sciolta nel sangue non è eguale in tutto il sistema arterioso ma è maggiore nel sangue dei vasi più voluminosi; per vasi dello stesso calibro può però considerarsi come eguale.

3º. Il sangue arteriale degli animali a temperatura costante contiene più ossigeno nell'inverno che nella està.

4º. La quantità di gaz disciolta nel sangue è tanto maggiore quanto più elevata è la pressione barometrica.

C. BOUTIGNY-Studj sugli acidi crenico ed apocrenico delle acque minerali di Forges-les-Eaux, p. 247-249

Il protecrenato di ferro contenuto nelle acque minerali di Forges è allo stato di sale ferroso solubile nell'acqua l'autore dando una soluzione limpida; l'autore non è riuscito ad averlo allo stato secco, perchè si trasforma colla più gran facilità in sale ferrico insolubile e di color giallastro.

CHABRIBR-Dell'acido nitroso nei limi e nelle acque d'irrigazione, p. 249-254.

E. BAUDRIMONT-Ricerche sull'azione intima delle sostanze che agevolano la scom posizione del clorato potassico per svolgerne ossigeno, p. 254.

L'autore crede di avere stabilito colle sue ricerche :

4º. Che il clorato potassico è un composto evidentemente endotermico; 2º Che
la sua scomposizione in cloruro potassico e ossigeno, per effetto di certi ossidi
(CuO,MnO<sub>2</sub>) è dovuta ad un semplice effetto di contatto; 3º Chè il fenomenod'incandescenza, che risulta dalla scomposizione di questo sale per effetto delle materie
in presenza, è dovuto alla esplosione brusca del suo calorico di formazione; 4º Che
il clorato potassico in presenza dell'ossido di rame o del biossido di manganese,
possiede la proprietà di liquefarsi al disotto della temperatura del suo punto di fusione.

A. LECOMPTE (p. 254) sottomette al giudizio dell'Academia delle considerazioni teoretiche sopra i fosfuri d'idrogeno, relative alla formazione simultanea del fosfuro gassoso e del fosfuro liquido nell'azione della potassa sul fosforo in presenza dell'acqua, e all'azione dell'aria sul miscuglio formato dall' idrogeno fosforato gassoso e dal vapore di quello liquido.

M. BERTHELOT-Sulla formazione di composti organici che derivano dall'acido azotico, p. 260 263.

L'autore ha misurato il calore sviluppato nella formazione di alcuni derivati nitrici allo scopo di confermare colla esperienza che la forza esplosiva di questi composti è tanto maggiore, a condizioni eguali, per quanto minore è la quantità di calore sviluppato nella loro formazione, poichè allora sarà più grande quello svolto nella combustione. Eglì ha esaminato l'etere azotico, la nitroglicerina, la nitromannite, il coton polvere, la xiloidina, la nitrobenzina, la binitrobenzina, la cloronitrobenzina e l'acido nitrobenzoico. I risultati ottenuti sono i seguenti :

La formazione di un equivalente di etere azotico sviluppa 5800 calorie; quella di un equivalente di nitroglicerina ne sviluppa 13000, cioè 4300 per ogni equivalente d'acido entrato in combinazione; questa cifra più piccola di quella dell'etere azotico spiega la maggiore forza esplosiva della nitroglicerina.

Nella formazione della nitromannite si svolgono 3500 calorie per ogni equivalente di acido fissato; in quella del coton polvere 11000 cioè più che per la nitroglicerina; per la xiloidina, si hanno 12000 calorie cioè presso a poco quanto pel coton polvere-La formazione della nitrobenzina svolge 36200 calorie, quella della binitro partendo dalla precedente 36060; per la nitroclorobenzina preparata dal cloruro di fenile si hanno 3600 ed infine per l'acido nitrobenzoico lo stesso numero, che sembra a presso a poco costante nella nitrificazione della benzina e dei suoi derivati immediati.

DUBRUNFAUT-Sulla fermentazione ed il fermento alcoolico, p. 263-267.

A. PETIT-Nuova teoria della fermentazione, p. 267-270.

A. DITTE-Dell'influenza che esercita la calcinazione di alcuni ossidi metallici nel calore sviluppato durante la loro combinazione, nota 3<sup>a</sup> p. 270-272.

In questa e nelle due precedenti note sullo stesso argomento, l'autore fa rilevare Finfluenza che la calcinazione esercita sulla quantità di calore sviluppata nelle combinazioni degli ossidi. I risultati ottenuti sono i seguenti :

4º La magnesia calcinata a 350º nel vapore di mercurio per la soluzione nell'acido solforico svolge in media

> per grammo 666,2 calories per equivalente 16655.

La magnesia idrata ottenuta inumidendo con acqua quella precedente svolge invece;

per grammo 491,2 calorie per equivalente 14244.

2º La magnesia preparata calcinando a 440º il nitrato, diede :

per	grammo	920,8	calorie
per	equivalente	48417.	

La stessa idrata fornisce invece :

per grammo 497,6 calorie per equivalente 14431.

3º Per la magnesia calcunata al rosso oscuro si ottiene

per	grammo	961,7
per	equivalente	19234.

Quando è idrata:

per grammo 632,6 per equivalente 18340

4º Infine la magnesia calcinata al rosso bianco, proveniente dal nitrato, per la soluzione nell'acido solforico, svolge:

per	grammo	1004,7
per	equivalente	20094.

Oltre alle determinazioni precedenti l'autore ha pure determinato la densità e il coefficiente di dilatazione della magnesia delle diverse preparazioni.

A. DITTE-Dell'influenza che esercita la cristallizzazione dell'ossido di cadmio sul calore sviluppato durante la sua combinazione, p. 272-273.

L'ossido di cadmio nero e cristallizzato in piccoli aghi lucenti, che si ottiene calcinando fortemente il nitrato, e quello amorfo arancio che si prepara scaldando il carbonato o l'ossido, anche dopo essere stati portati alla stessa temperatura, sciogliendosi nell'acido solforico svolgono quantità diverse di calore, cioè, quello cristallizzato

per grammo	<b>229</b> , 6 ca	lorie in media
per equivalente	14238	•

e quello amorfo:

per grammo 234,1 per equivalente 14513.

Questo fatto posto in confronto a quelli osservati da Favre sui fenomeni calorifici che accompagnano l'ossidazione del carbonio e del solfo, e da L. Troost e P. Hautefeuille relativi al silicio, sembra indicare che quando un corpo cristallizza perde una piccola quantità di calore.

P. GUYOT-Determinazione dell'acido fluoridrico libero, p. 273-274.

Si neutralizza esattamente l'acido con carbonato potassico, poi si filtra e si determina con una soluzione titolata di cloruro ferrico, che produce un precipitato bianco di sesquifluoroferrato potassico  $Fe_2Fl_62KFl$ .

Bisogna badare a non mettere un eccesso di carbonato, che in ogni caso bisogna eliminare con un poco di acido cloridrico.

1. PIERRE-Osservazioni alla comunicazione di Dubrunfaut sulla fermentazione, pagina 317-318.

A. CORNU-Sul rovesciamento delle linee spettrali dei vapori metallici, p. 332-337-A. BÉCHAMP-Nuovo metodo d'incenerimento delle materie vegetali ed animali; an-

plicazione alla determinazione degli elementi minerali del lievito di birra, p. 337-344

La materia da incene irsi s'impregna di un volume conosciuto, di una soluzione titolata di nitrato di blsmuto, poi si secca il miscuglio e s'incenerisce in una capsula di porcellana; dopo si riprende con l'acido nitrico, o cloridrico e la soluzione decomposta con l'idrogeno solfurato, e separata dal solfuro di bismuto si sottopone all'analisi; il peso della cenere si sa conoscendo la quantità di nitrato di bismuto adoperato e perciò quella dell'ossido che rimane ad essa mischiato. Come esempio l'autore porta l'analisi delle ceneri di alcuni campioni di lievito di birra.

HARTING-Sulla produzione artificiale delle sostanze calcari, come si trovano nell'organismo, p. 361 362.

L'autore con metodi che hanno avuto sopratutto per iscopo d'imitare la natura per quanto è possibile nella lentezza dei suoi processi, facendo nascere i composti calcari, nel seno di liquidi organici, per doppia decomposizione ritardata da una lentissima diffusione, è riuscito a imitare la più parte delle forme che prende il carbonato di calce nell'organismo vivente, come le concrezioni biliari ed altre parti; ad eccezione degli scheletri tegumentali degli echinodermi e della sostanza ossea dello scheletro dei vertebrati.

A. I. ANGSTRÖM-Sopra gli spettri dei gaz semplici, p. 369-375.

L'autore crede infondata l'opinione di Plücker, confermata da Wüllner coll'esame degli spettri dell'idrogeno, che un solo e stesso gaz allo stato incandescente possa dare degli spettri varianti colla sua temperatura, sebbene egli crede possa aver luogo nell, apparenza dello spettro una modificazione consistente in ciò che l'elevazione della temperatura renda visibile una maggior copia di linee, e possa avvenire nelle scariche d'interruzione e quando la tensione del gaz aumenta che le linee spettrali s'estendano e finiscano anche per unirsi in uno spettro continuo.

Egli ha fatto delle esperienze sull'idrogeno ed è venuto alla conseguenza che il secondo spettro dell'idrogeno esaminato da Plücker e Wüllner è lo stesso di quello osservato da Berthelot e considerato come appartenente all'acetilene; per il terzo spettro esaminato da Wüllner è probabilmente quello dello zolfo, come risulta dalla comparzione delle lunghezze d'onde del vapor di zolfo e di quelle determinate da Wüllner per questo terzo spettro dell'idrogeno. Anche per l'ossigeno dei due nuovi spettri osservati dal Wüllner, quello che si compone di quattro strisce nuancées, appartiene probabilmente all'ossido di carbonio, e l'altro sembra risultare da un miscuglio di linee dell'ossigeno con quelle del cloro.

Infine a proposito dell'osservazione di Trève che lo spettro dei gaz varia per l'azione esercitata dal magnetismo, l'autore suppone che ciò dipenda dal fatto che l'azione del magnetismo può fare entrare altre sostanze allo stato incandescente, e appoggia con qualche esperienza questa supposizione.

L. TROOST E P. HAUTEFEUILLE—Nota sui fenomeni calorifici che accompagnano la trasformaziane dell'acido ipoazotico in acido azotico, e l'introduzione di questi due corpi nei composti organici, p. 378-382.

Gli autori da più tempo avevano intrapreso a determinare la quantità di calore assorbita o sviluppata nei fenomeni di sostituzione, e si proponevano di pubblicare i risultati in seguito; però spinti dalla pubblicazione della nota di Berthelot sulla formazione dei composti azotati (v. p. 620) danno ora alla luce i primi risultati delle loro ricerche relative  $1^{\circ}$  alla trasformazione dell'acido ipoazotico in acido azotico di un grado di concentrazione determinato;  $2^{\circ}$  alla sostituzione dell'acido ipoazotico all'idrogeno nei composti organici;  $3^{\circ}$  alla formazione degli eteri nitrici.

AIMÉ GIRARD-Sopra un nuovo principio zuccherino volatile trovato nel caoutchouc di Borneo, p. 426-429.

L'autore aveva estratto nel 1868 dal caoutchouc di Gabon una sostanza zuccherina volatile  $C_{g}H_{46}O_{6}$  a cui aveva dato il nome di *dambonite*, e la quale per l'azione del HJ forniva joduro metilico ed un'altra sostanza zuccherina cristallizzata della composizione del glucoso  $C_{6}H_{12}O_{6}$  a cui diede il nome di *damboso*. Continuando ora ad esaminare il caoutchouc proveniente da altri paesi, riuscì ad avere da quello di Borneo una nuova sostanza zuccherina a cui dà il nome di *bornesite*. Essa cristallizza in prismi quadrangolari derivati dal prisma retto romboidale; è solubilissima nell'acqua, e poco nell'alcool concentrato: a 175° si fonde e a 203° si sublima scomponendosi leggermente; non fermenta e non riduce il tartratocuprico potassico, se non dopo che sia stata bollita con acqua acidulata. Trattata con un miscuglio di acido nitrico e solforico dà un prodotto nitrico esplosivo, che cristallizza dall'alcool e si fonde a 30-35°. La sua formola è  $C_7H_{14}O_6$  e per l'azione dell'acido jodidrico si scinde come la dambonite in joduro metilico e damboso.

In quanto all'azione di questi diversi principi sulla luce polarizzata l'autore ha osservato che la dambonite ed il damboso sono senza azione, mentre la bornesite è destrogira, e il suo potere rotatorio per la luce monocromatica del sodio per una lunghezza di 40 centimetri corrisponde a 32°.

L'autore partendo dal principio che tanto la dambonite quanto la bornesite scuo derivati metilici del damboso, scrive le formole della dambonite e di quest'ultimo che non godono di potere rotatorio  $C_8H_{16}O_6$  e  $C_6H_{12}O_6$ , e quella della bornesite  $C_{14}H_{28}O_{12}$  ammettendo che in essa la riunione di due molecole di damboso, che si scindono per l'azione degli idracidi, vi crei il potere rotatorio (1).

(1) Credo inutile dire quanto questa supposizione sia poco razionale; del resto la dambonite e la bornesite non sembrano altro che bimetildamboso la prima, e la seconda monometildamboso. E. P.

C. A. VALSON—Proprietà modulari delle soluzioni saline considerate dal punto di vista delle densità, p. 441-443.

Considerando una serie di soluzioni saline normali e comparabili, cioè contenenti per un litro un equivalente, in grammi, di sale anidro; e supponendo che ciascun composto salino sia rappresentato da MR, dove M indica il radicale metallico, ed R il radicale metalloideo (*residuo alogeno*) semplice o complesso, si arriva al irisultato che passando da una soluzione MR ad un'altra M'R, differente dalla prima pel solo metallo, avrà luogo una variazione di densità particolare ad M' che sarà costante e indipendente dal radicale comune R; egualmente passando da una soluzione MR ad un'altra MR' si avranno variazioni di densità particolari ad R' e indipendenti da Mi infine passando da una soluzione MR ad una M'R' si avrà una variazione eguale alla somma delle variazioni parziali.

L'autore dà a queste variazioni il nome di *moduli di densità*, ed ha determinato questi moduli di densità per guaranta cinque sali, formati da 14 metalli e 7 acidi diversi, prendendo per punto di partenza la soluzione normale del cloridrato di ammoniaca, la cui densità è 1,015.

È chiaro che conosciuti questi moduli di densità può calcolarsi la densità di una soluzione salina qualunque; però la regola è applicabile solamente a soluzioni diluite.

L. TROOST E P. HAUTEFEUILLE — Sulla volatilizzazione apparente del silicio e del boro, p. 443 447.

Gli autori studiando, l'ossidazione del silicio a spese del CO, si sono accorti che la silice fibrosa che è un prodotto di questa ossidazione viene alle volte a deporsi a diversi centimetri di distanza dalla porzione del tubo occupata dal silicio, ed hanno riconosciuto che per avere questi depositi di silice ad una distanza sensibile dal silicio sono indispensabili tracce di fluoruro o di cloruro.

Sperimentando separatamente con questi due corpi sono pervenuti ai seguenti risultati principali.

1. Fondendo del silicio in un tubo di porcellana attraversato da una corrente d'idrogeno, e facendovi arrivare una bolla di SiFl<sub>4</sub>, appena il fluoruro ha attraversato la parte ove trovasi il silicio fuso, produce un fumo denso il quale è ben tosto dissipato dalla corrente d'idrogeno, e ciò può ripetersi quante volte si vuole con maggiore o minore intensità secondo la quantità di Fl<sub>4</sub>Si che si fa penetrare nel tubo; però con una corrente lenta di fluoruro si produce un anello nella parte del tubo a cui la temperatura non è molto elevata, e questo anello è formato di cristalli di silicio dei guali alcuni son misurabili, mentre che guando la corrente è rapida si depone un fumo bruno che è silicio amorfo. Facendo una esperienza simile e sostituendo al silicio il carbone, può aversi un mezzo di preparare il silicio senza ricorrere ai metodi ordinarj; gli autori hanno conseguito questo scopo per mezzo dell'arco voltaico prodotto da 50 elementi, i cui coni di carbone si trovano in una atmosfera di fluoruro di silicio; si vede allora l'arco voltaico divenire la base di una flamma fuliginosa il cui inviluppo esterno è formato da silicio molto diviso e incandescente il quale trasportato dai gaz caldi viene a depositarsi sulle pareti fredde del vase in cui si fa l'esperienza; si può anche impiegare al medesimo scopo un rocchetto d'induzione facendo scoccare la scintilla fra due bacchette di carbone in una atmosfera di fluoruro di silicio si possono anche sostituire ai due coni di carbone due di silicio; in quest'ultimo caso si osserva però la formazione di una materia bianca volatile, che è probabilmente un sottofluoruro.

2. Col cloruro di silicio si osservano gli stessi fenomeni e può a volontà aversi il silicio amorfo o cristallizzato; anzi il trasporto è più rapido che col fluoruro; basta una piccola quantità di cloruro per operare il trasporto apparente di grande quantità di silicio.

3. Venendo alla spiegazione del fenomeno, gli autori dicono di aver potuto stabi-

lire che se nella parte del tubo riscaldata alla più alta temperatura i gaz contengono un eccesso di silicio che poi depongono nella parte più fredda, ciò è dovuto alla formazione di un composto del silicio col fluoruro e col cloruro; questi composti presentano la proprietà inattesa di potersi formare ad una temperatura superiore a quella di loro decomposizione.

In quanto al sottofluoruro si decompone completamente per un abbassamento lento di temperatura, quindi per isolarlo bisogna un raffreddamento brusco come nel caso in cui si fa uso del rocchetto d'induzione, o pure adoperando il tubo caldo e freddo descritto da Deville. Il sottocloruro si ottiene più facilmente; per prepararlo basta fare passare sul silicio fuso del cloruro con una rapidità sufficiente perche la porzione di sottocloruro che si decompone per raffreddamento dia silicio amorfo; in queste condizioni non si decompone che parzialmente e se ne può perciò raccogliere una porzione.

M. BERTHELOT-Ricerche termochimiche sulla serie del cianogeno, p. 448-459. (1)

DUBRUNFANT—Sulla produzione dell'ammoniaca durante la fermentazione alcoolica, pag. 459-462.

G. BOUCHARDAT-Sulla presenza dello zucchero di latte in un succo vegetale, pagina 462-464.

Sebbene fosse stata accennata la presenza dello zucchero di latte in alcuni grani oleaginosi, pure non era definitivamente stabilita la formazione di questa sostanza nel regno vegetale.

L'autore è riuscito a constatarne definitivamente la presenza in una sostanza zuccherina proveniente dal succo dell'Achras sapota.

CHABRIER — Determinazione degli acidi nitroso e nitrico nell'acqua piovana, pagina 485-488.

Dai dati ottenuti dall'autore risulta che l'acido nitroso è costantemente contenuto nell'acqua piovana, e che l'acido nitrico proviene in totalità in alcuni casi, e parzialmente in altri, dalla sopraossidazione del nitroso.

M. BERTHELOT-Nuove contribuzioni alla storia del carbone, p. 494 496.

A Cranbourne, vicino a Melbourne nell'Australia, fu trovata una massa di ferro meteorico contenente una certa quantità di carbone amorfo che è stato assomigliato alla grafite. L'autore ebbe da Maskelyne professore al Museo Britannico un campione di questa varietà di carbone ed è portato a credere da alcune esperienze che esso sia del carbone sciolto dal ferro fuso e separato dalla massa solidificata per un raffreddamento rapidissimo, o pure prodottosi per l'azione del solfuro di carbonio sul ferro; esso trattato con l'acido nitrico e il clorato potassico diede un ossido grafitico verdastro simile sotto tutti i riguardi con quello che si ottiene dalla grafite cristallizzata dalla ghisa, ma distinto dall'ossido della piombaggine.

L'autore ha pure sottomesso all'azione dell'acido nitrico e del clorato potassico il carbone ottenuto da Gruner per la scomposizione del CO; esso si è sciolto quasi completamente come il carbone combinato nel ferro e nel manganese lasciando un piccolo residuo di ossido grafitico.

M. BERTHBLOT-Nuovo reattivo dell'alcool, p. 496-497.

Se nel liquido in cui si cerca l'alcool si versa una goccia di cloruro di henzoile, e quindi si tratta con potassa acquosa, la sua presenza verrà accusata dall'odore caratteristico dell'etere henzoico(2).

C. FRIBDEL—Nota relativa ad un sottocloruro di silicio all'occasione della nota di Troost e Hautefeuille sulla volatizzazione apparente del silicio, p. 497-499.

L'autore insieme a Ladenburg due anni addietro aveva ottenuto per l'azione dell'ar-

(1) Daremo in seguito il sunto di questa memoria, quando verra pubblicata negli Annales de Chimie et de Physique.

(2) Questa reazione mi sembra molto meno sensibile e caratteristica di quella del jodoformio di Lieben, che il Berthelat non accenna e sembra anzi sconoscere. E. P.

gento polveroso sul tetrajoduro di silicio, un esajoduro Sl<sub>2</sub>J<sub>6</sub>; questo scomposto scaldato col sublimato dà il tetracloruro di silicio insieme ad un altro cloruro meno volatile che è forse lo stesso di quello di Troost e Hautefeuille.

LE BEL-Sui petrolj del Basso Reno, p. 499-501.

A. CLERMONT-Sopra alcuni tricloroacetati metallici, p. 501-503.

L'autore ha esaminato i tricloroacetati di bario, stronzio, calcio e soda; sono tutti guattro solubilissimi nell'acqua e cristallizzano con 3H<sub>2</sub>O.

A. WURTZ-Azione del cloro sull'aldeide, p. 528-530.

L'autore per l'azione del cloro sull'aldeide aveva precedentemente ottenuto cloruro di acetile e un prodotto di condensazione  $C_4H_7ClO_2$  bollente verso  $120^\circ$ ; Krämer e Pinner avendo oppugnato queste esperienze, l'autore ha creduto di ripeterle, e conferma la formazione del cloruro di acetile e del suo composto coll'aldeide per l'azione del cloro sull'aldeide sciolta in 10 volte di percloruro di carbonio.

G. SALET - Sullo spettro del solfo, p. 559-561.

L'autore anche dietro le belle ricerche di Angström (V. p. 623) tendenti a mostrare che una data sostanza non può fornire che un solo spettro, continua a sostenere che per quanto concerne il solfo da lui precedentemente studiato esistono realmente due spettri, l' uno composto di linee che si ottiene per mezzo della scarica d'interruzione, l'altro formato di nastri che può ottenersi con scariche di una tensione minore, per l'incandescenza del solfo nella fiamma dell'idrogeno, e anche, ma meno nettamente, per il solo assorbimento del vapore di zolfo. A confermare questo fatto porta nuove esperienze.

L. TROOST B P. HAUTEFEUILLE-Sopra i sottocloruri e i sottossidi di silicio, p. 563-571.

2. Sesquicloruro di silicio. Questo composto, già accennato nella precedente nota degli autori (V. p. 626) si forma per l'azione del cloruro di silicio sul silicio fuso ad alta temperatura, facendo passare una corrente rapida e raffreddando il prodotto brascamente; si ottiene mischiato a del tetracloruro e dell'ossicloruro, e si purifica per distillazioni frazionate. È un liquido incoloro mobilissimo; la sua densità a 0° è=4,58; raffreddato a - 14° si rapprende in lamine simili a quelle dell'acido borico; distilla fra 146 e 148°; la sua densità di vapore a 239°,4 è = 9,7 e corrisponde alla formola Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>; scaldato fortemente in contatto dell'aria s'inflamma; in vasi chiusi comincia a scomporsi a 350°, ed a 800° la scomposizione è sensibilmeate completa; questo corpo è quindi stabile solamente a temperatura sotto 350°, o sopra 1000° in cui prende origine. Con l'acqua a freddo in presenza di AzH<sub>3</sub> forma silice e svolge idrogeno; con l'acqua pura dà idrato di sesquiossido già ottenuto da Fiedel e Ladenburg scomponendo con l'acqua il sesquijoduro Si<sub>2</sub>J<sub>6</sub>.

2. Protocloruro di silicio. Si forma insieme al sesquicloruro, particolarmente nel casi dove la formazione di quest'ultimo corpo è accompagnata da quella di ossicloruri complessi. Gli autori lo esamineranno meglio in seguito.

3. Sesquifloururo. Si forma nelle stesse condizioni del sequicioruro; è una polvere bianca che si scompone con l'acqua a 0°, fornendo un idrato che riduce il permanganato potassico e l'acido cromico, ma che è senza azione sul cloruro d'oro e sull'acido selenioso. L'analisi ancora non permette di fissarne la formola con certezza.

**4.** Ossicloruro di silicio. Nelle reazioni precedenti quando non si esclude completamente la presenza dell'aria si forma come gli autori avevano precedentemente osservato l'ossicloruro di silicio  $Si_2OCl_6$  ottenuto già da Friedel e Ladenburg, insieme ad altri ossicloruri meno volatili e di composizione più complessa. Questi ossicloruri si formano ancora per l'azione dell'ossigeno ad alta temperatura sul cloruro di silicio e sugli ossicloruri più semplici.

Facendo passare iteratamente un miscuglio di ossigeno e di vapore dell'ossicloruro Si<sub>2</sub>OCl<sub>6</sub> in un tubo pieno di pezzi di porcellana e scaldato sopra un fornello a gaz, insieme a dell'ossicloruro inalterato si ottengono altri ossicloruri, dei quali gli autori hanno isolato i seguenti:

 $\begin{array}{rcl} Si_4O_3Cl_{40} & \text{bollente a } 152\text{-}154^\circ, & \text{liquido} \\ Si_4O_4Cl_8 & & \text{verso } 200^\circ, & \text{liquido} \\ Si_8O_{40}Cl_{12} & & & 300^\circ, & \text{liquido} \\ Si_9O_3Cl_2 & & \text{al di sopra di } 400^\circ, & \text{e che diventa pastoso a } 0^\circ \\ Si_4O_7Cl_2 & \text{solido che non fonde ancora a } 440^\circ. \end{array}$ 

Le formole del secondo e del terzo di questi composti sono dedotte dalla conoscenza della densità di vapore; quelle degli ultimi due rappresentano la composizione centesimale espressa nel modo più semplice. La densità di vapore del primo sembra indicare che la sua molecola si scinda pel riscaldamento (1).

Ossicloruri di boro, titanio e zirconio. Facendo agire l'ossigeno sui corrispondenti cloruri, gli autori sono riusciti a preparare anche degli ossicloruri di questi metalli, fra i quali ne hanno isolato pel zirconio uno  $Zr_2OCl_6$  solido e volatile, e pel titanico quello Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>.

P. CHAMPION — Sul nitroetal, il nitroglicol e su di un metodo generale per trasformare gli alcoli negli eteri nitrici corrispondenti, p. 571-574.

Introducendo etal puro in un miscuglio di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e AzHO<sub>3</sub> monoidrato, esso si trasforma senza sviluppo notevole di calore, in un prodotto lattoso che si raccoglie alla superficie; separato e lavato si presenta sotto forma di un olio incoloro che si scompone pel calore; la sua densità è 0,91; fra 10 e 12° si rapprende in una massa cristallina; la sua analisi conduce alla formola C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(AzO<sub>2</sub>)O.

Il nitroglicole, già descritto da L. Henry, si ottiene per l'azione dell'acido nitrosolforico sul glicole con lo stesso processo dato dall'autore per preparare la nitroglicerina.

Questo metodo dell'azione dell'acido nitrosolforico sull'alcool evitando un'alta temperatura, sembra generale, e fra gli altri ha permesso all'autore di preparare l'etere coprilazotico, glà ottenuto da Bouis per l'azione del joduro di caprile sul nitrato argentico.

I. PIERRE K E. PUCHOT—Alcune osservazioni sul soggetto della distillazione simultanea dell'acqua e di certi alcooli insolubili nell'acqua, p. 599-603.

Quando si scalda un miscuglio di alcool amilico e d'acqua la temperatura s'innalza rapidamento sino a 96°, al quale punto il liquido entra in piena ebollizione e la temperatura diventa costante; raccogliendo allora diverse frazioni successive del liquido che distilla si trova che è un miscglio di alcool amilico ed acqua nel rapporto costante di 3 volumi del primo per due della seconda, durante tutto il tempo dell'operazione e fino a che la temperatura resta a 96°, cioè fino a quando resta sull'apparecchio distillatorio dell'acqua: con acqua ed alcool butilico i fenomeni che si presentano sono simili, in temperatura la ebollizione del miscuglio è 90°,5 ed il liquido distillato contiene per 5 vol. di alcool butilico 1 vol. d'acqua.

Quando si distillano insieme alcool amilico e butilico ed acqua, allora la temperatura non è più costante, ma si mantiene pur tuttavia fra 90°,8 e 96°: in quanto alla proporzione di acqua che distilla essa aumenta pure elevandosi la temperatura di ebollizione del miscuglio, però non è mai minore a quella che si presenta coll'alcool butilico, nè maggiore di quella che passa coll'alcool amilico.

E. Paternò.

(1) Probabilmente la scomposizione ha luogo secondo l'equazione:

 $2Si_4O_3Cl_{10} = 2Si_2OCl_6 + Si_4O_4Cl_8$ .

E. P.

### Notizie storiche e considerazioni sull'applicazione della teoria atomica alla chimica e sui sistemi di formule esprimenti la costituzione dei composti.

#### S. CANNIZZARO.

#### (Continuazione vedi pag. 586)

Per molti anni nulla di notevole veramente si aggiunse a ciò che avevano pubblicato Petit e Dulong intorno ai calorici specifici; soltanto nel 1831, Neuman colle sue « Investigazioni sui calorici specifici dei minerali » fece fare a questo argomento un'importante passo, avendo rivolto l'attenzione ai calori specifici dei composti, sui guali i due fisici francesi avevano appena fatto un cenno. Egli per mezzo del calcare romboedrico e dell'arragonite, della pirite e della marcasita dimostrò che i corpi dimorfi hanno la stessa capacità calorifica nei due stati; collo studio poi dei calorici specifici di 8 carbonati, 4 solfati, 4 solfuri (MeS), 5 ossidi (MeO), e 3 sesquiossidi (Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) fondò la importante legge che prese il suo nome che « nei corpi di a-• naloga chimica composizione i calorici specifici sono in ragione • inversa delle quantità stechiometriche (ossia dei pesi degli atomi « composti), o ciò che è lo stesso, le quantità stechiometriche (gli « atomi composti) dei corpi di analoga chimica composizione hanno « la stessa capacità specifica per il calore »

Altri tentativi fecero Avogadro e R. Hermann per trovare relazioni trai calorici specifici dei corpi composti e quelli dei componenti. Ma sì i risultati loro sperimentali, come le loro considerazioni teoretiche attirarono poco l'attenzione e non ebbero alcun notevole effetto nel corso della scienza.

Il Regnault si pose a continuare direttamente i lavori di Petit e Dulong e quelli di Neumann; nel 1840 incominciò a pubblicare quella serie di importanti memorie che hanno veramente svolto in tutti i sensi l'argomento dei calorici specifici ed hanno esercitato una notevole influenza nello svolgimento della teoria atomica nella chimica.

La prima memoria del Regnault (1) .conteneva la tavola dei ca-(1) Annales de Chimie et de Physiqu tome 73 (1840) p. 5. Letta all'Accademia delle scienze il 13 Aprile 1840.

680

lorici specifici di molti corpi semplici allo stato solido in tre divisioni A, B, C.

La divisione A comprendeva i corpi semplici che sono stati studiati allo stato di perfetta purezza ed i cui calorici specifici dovevano essere perciò considerati come esatti. La divisione B. conteneva i calorici specifici dei metalli che sono stati studiati carburati e quelli del carbonio e del fosforo che l'autore non riguardava come definitivi—La divisione C conteneva i calorici specifici di corpi semplici studiati allo stato di miscuglio con molte materie straniere—Infine eravi il calorico specifico del mercurio liquido, e l'autore prometteva aggiungere ben tosto quello del bromo.

Inserisco qui il riassunto di questa tavola:

## CORPI SEMPLICI SOLIDI

#### DIVISIONE A.

NOME dei corpi semplici	còlore specifico media di molte esperienze	pesi atomici di Berzetius O==100	PESÍ ATOMICI PRODOTTI adottati dei pesi ato- da mici pei ca- Regnault lorici specifi- O = 100 ci corrispon- denti
Ferro	0,11379	339,21	<b>33</b> 9,21 <b>3</b> 8,597
Zinco	0,09555	403,23	403, <b>23 38,526</b>
Rame	0,09515	<b>3</b> 95,70	<b>3</b> 95,70 <b>37,849</b>
Cadmio	0,05669	696,77	696,77 <b>. 39,502</b>
Argento	0,05701	1351,61	675,80 i <b>38,527</b>
Arsenico	0,08140	470,04	470,04 <b>88,261</b>
Piombo	0,03140	1294,50	1 <b>2</b> 94,50 40,647
Bismuto	0,08084	886,92	1330,37 <b>45,034</b>
Antimonio	0,05077	806,45	806,45 40,944
Stagno	0,05623	735,29	735,29 41,345
Nichel	0,10863	<b>3</b> 69,68	369,68 40,160
Cobalto	0,10696	<b>8</b> 68,99	<b>3</b> 68,9 <b>9 39,468</b>
Platino	0,03243	1233,50	<b>1233,50 89,993</b>
Palladio	0,05927	665,90	665,90 <b>\$</b> 9, <b>468</b>
Oro	· 0,03244	1243,01	1243,01 <b>40,328</b>
Solfo	0,20259	201,17	201,17 40,754
Selenio	0,0837	494,58	494,58 41,403
Tellurio	0,05155	801,76	801,76 41,549
Jodo	0,05412	789,75	789,75 42,708

#### DIVISIONE B.

хоме dei corpi semplici	COLORE SPECIFICO media di molte esperienze	pesi atomici di Berzelius O—100	PESI ATOMICI adottati da Regnault O=100	PRODOTTI dei pesi ato- mici pei ca- lorici specifi- ci corrispon- denti
Uranio	0,06190	2711,36	677,84	41,960
Tunsteno	0,3636	1183,00	1183,00	43,002
Molibdeno	0,07218	598,52	598,52	43,163
Nichel carburato	0,11192	369,68	369,68	41,376
Nichel più carbura	to 0,11631	>		42,999
Acciajo Hausman	n 0,11848	,	339,21	40,172
Ghisa bianca	0,12993	>		44,038
Carbone	0,24111	76,44	<b>152</b> ,88	36,873
Fosforo da 10º a 3	0° 0,1887		196,14	37,024
Fosforo da 0°	0,25250		>	>
a 100°	0,25034	•	•	•

#### DIVISIONE C.

Iridio Manganese molto	0,3683	1233,50	<b>1233,</b> 50	<b>45,42</b> 8
carburato	0,14411	345,89	<b>34</b> 5,89	49,848

#### Sostanza semplice liquida

Mercurio 0,03332 1265,22 1265,82 42,14	Mercurio	0,03332	1265,22	1265,82	42,149
----------------------------------------	----------	---------	---------	---------	--------

Dalla divisione A della tavola rimaneva confermata la legge di Petit e Dulong, cioè la quasi eguaglianza dei numeri rappresentanti i prodotti dei calorici specifici pei pesi atomici corrispondenti.

Si vede, dice lo stesso Regncult, (1) che questi numeri variano di 38 a 42, cioè di quantità molto più grandi di quelle
che possono risultare da errori di osservazione. La legge degli
atomi non si verifica dunque d'un modo assoluto; ma se si fa

(1) Loc. cit. pag. 66.

« attenzione che i pesi atomici delle sostanze iscritte nel quadro « variano da 200 e 1400, mentre che i prodotti dei pesi atomici « pei calorici specifici restano compresi tra 38 e 42, si sarà con-• vinti che la legge di Dulong e Petit deve essere adottata, se non · come assoluta, almeno come moltissimo vicina alla verità. Que-• sta legge rappresenterebbe probabilmente i risultati dell'espe-• rienza d'una maniera del tutto rigorosa, se si potesse prendere • il calore specifico di ciascun corpo ad un punto determinato • dalla sua scala termometrica e se si potesse sbarazzare queslo • calore specifico da tutte le cause straniere che lo modificano « nell'osservazione » E sicgue ad enumerare queste cause, quali sarebbero p. e. il calore di rammollimento e quello che potrebbe dirsi latente di dilatazione, e lo stato meccanico del corpo solido. Anche dalla divisione B. si possono trarre argomenti in favore della legge dei calorici specifici degli atomi, limitandosi ai metalli; difatti i calorici specificici dei metalli carburati sono maggiori di quelli dei metalli puri, ma è facile giudicare di qual quantità approssimativa debbono essere corretti, comparando le cifre del ferro, del nichel e del cobalto carburati con le cifre degli stessi metalli puri.

Ciò che vi ha di più rilevante nei risultati pubblicati in questa prima memoria è l'aver fatto disparire l'anomalia che sin'allora presentavano il cobalto ed il tellurio, dovuta certamente ad errori sperimentali di Petit e Dulong, l'aver confermato, ancor meglio che non fece Avogadro (1), per mezzo dei calorici specifici i pesi atomici del jodo e dell'arsenico, e sino a certo punto anche del fosforo, scelti da Berzelius, e perciò le formole  $As_2O_3$ ,  $As_2O_5 P_2O_3$  $P_2O_5$  attribuite agli ossiacidi dell'arsenico e del fosforo, che non poggiavano sin'allora sopra alcuna prova, e le formole  $J_2O_5$ ,  $Cl_2O_5$ ,  $Cl_2O_7$  ecc. con 2 atomi di radicale degli ossiacidi dei corpi alogeni, comprovate già dall'isomorfismo dei perclorati e permanganati.

Inoltre la conferma del peso atomico dell'antimonio ed il ritorno al peso atomico del bismuto di Petit e Dulong collegarono me-

<sup>(1)</sup> Avogadro verso il 1833 si era proposto di estendere l'applicazione della legge di Petit e Dulong, determinando i calorici specifici di alcuni corpi semplici che da questi due fisici non erano stati determinati e procurando di porre i pesi atomici d'accordo coi risultati di tali sue esperienze. Questi risultati furono in generale inesatti. Per il jodo ottenne la capacità calorifica 0,089 che differisce considerevolmente da quella 0,03412 trovata poi da Regnault. Il numero 0,089 moltiplicato pel peso atomico 789,75 attribuito da Berzellus al jodo dà il prodotto 70 in luogo di 42.

glio i composti di questi due metalli l'uno all'altro ed a quelli dell'arsenico, e compirono la dimostrazione da un lato degli atomi -doppii e dall'altro della concordanza delle conclusioni tratte dai calorici specifici, dall'isomorfismo e dalle analogie chimiche.

Trascrivo qui le parole di Regneault sul proposito del peso atomico del bismuto.

• M. Berzelius ha ammesso per lungo tempo cogli altri chimici « il numero 1330 per il peso atomico del bismuto, ciò che dava • al protossido di questo metallo la formola Bi.O., e lo poneva a « fianco del perossido di antimonio; ma dopo la scoverta del pe-• rossido di bismuto fatta da Stromeyer, egli ha creduto neces-• sario di mutare il peso atomico adottato sinora e di porvi in-« vece il numero 887, perchè l'analisi fatta da quel chimico del • perossido di bismuto non dara rapporti semplici col peso atomico « antico, mentrecchè col nuovo si aveva la serie BiO e BiO 3/9. Il « protossido di bismuto corrisponderebbe dopo ciò al protossido di piombo : ma questa supposizione repugna a tutte le analogie. Il « solfuro di bismuto è ben lontano di essere isomorfo col solfuro « di piombo: presenta al contrario, secondo Phillipps, una forma « cristallina simile a quella del solfuro di antimonio. Le espe-« rienze di Jaquelin sopra alcuni composti di bismuto rendono • probabilissima la sommiglianza di composizione dell' ossido di « Stromeyer coll'acido antimonioso e l'isomorfismo del cloruro di « bismuto col prolocloruro di antimonio. Io non credo che, dopo « ciò che ho esposto, possa restar dubbio sulla necessità di tor-• nare all'antico peso atomico del bismuto ».

L'altra conclusione importante tirata da Regnault dai calorici specifici fu quella riguardante il peso atomico dell'argento e la formula del suo ossido: confermando il calorico specifico dell'argento determinato da Petit e Dulong ed il peso atomico attribuito da loro a tale metallo, il Regnault dimostrava ora che questo peso atomico era confermato dalle analogie chimiche e dall'isomorfismo. Trascrivo qui le sue parole.

• Il peso atomico dell'argento è la metà solamente del peso a-• tomico adottato da Berzelius.....

Il peso atomico 1351 ammesso da Berzelius per l'argento suppone che l'ossido di argento sia RO. e che corrisponda al protossido di piombo ed all'ossido nero di rame. Or i mineraloghi
sanno ora benissimo dopo le belle osservazioni dei signori Gustavo ed Enrico Rose che il solfuro d'argento deve essere riguar-

dato come isomorfo col solfuro ramoso (protosolfuro) Cu<sub>2</sub>S e che
può rimpiazzarlo in tutte proporzioni nei fahlerz e nei bourniti. Il protossido di argento corrisponderebbe dopo ciò. al protossido di rame (ramoso) al protossido di mercurio (mercurioso)
ed il peso atomico generalmente adottato per l'argento dovrà essere diviso per 2 ».

La qual cosa è poi pienamente confermata ed estesa al potassio ed al sodio nella seconda memoria, letta all'Academia delle scienze francese l'11 gennaro 1841. Sul calore specifico dei corpi composti solidi e liquidi (1).

In questa importantissima memoria da una ricchissima copia di accurate esperienze riassunte .nel seguente quadro giunse a confermare la legge di Neumann cioè che » nei corpi composti della stessa composiziono atomica (egual numero di atomi) e di costituzione « chimica simile , i calorici specifici sono in ragione inversa dei « pesi atomici, ossia gli atomi hanno egual capacità calorifica.

- Questa legge comprende come caso particolare la legge di Du-
- « long e Petit sui corpi semplici, e si trova verificata dall' espe-
- rienze negli stessi limiti che quest'ultima » (2).

Egli inoltre scopriva che nelle leghe ad una sufficiente distanza dal loro punto di fusione il calore specifico è esattamente la media dei calori specifici dei metalli componenti, cioè che gli atomi composti delle leghe hanno una capacità calorifica eguale alla somma delle capacità calorifiche degli atomi composti, e che ad una relazione simile si avvicinavano alcuni composti, come i cloruri e joduri.

Nel seguente quadro sono trascritti i principali risultati sperimentali contenuti nella memoria di Regnault, lasciando in disparte le leghe, e molti composti che offrono poco interesse per lo scopo del nostro discorso.

(1) Annales de Chimie et de Physique 3<sup>4</sup> serie t. 1 (1841) p. 120,

(2) Loc. cit. p 183.

# QUADRO DI CALORI SPECIFICI DI COMPOSTI

C Nome delle sostanze	ALORE SPECIFICO media di molte esperienze	ossia pesi s molecolari p O=100 i f	PRODOTTI ei calorici pecifici pei esi moleco- ari ossia ca- ori speci- lci moleco- ari(atomici)
OSSID	I RO		
Protossido di piombo in polvere	0.05118	1394,5	71,34
Idem fuso	0,05089	,·	70,94
Ossido di mercurio	0,05179	1365,8	70,74
Protossido di manganese	0,15701	445,9	70,01
Ossido di rame	0,14201	495,7	70,39
Ossido di nichel	0,16234	469,6	76,21
Idem calcinato	0,15885	•	74,60
	•		
		Medi	a 72,03
Magnesia	0,24394	258,4	63,03
Ossido di zinco	0,12480	503,2	62,77
USSIDI	R.0,		
Ferro oligisto	0,16695	978,4	163,35
Colcotaro poco calcinato	0,17569	۲ ۲	171,90
Idem più calcinato	0,17167	3	168,00
Idem ancor più forte calcinato	0,16814	•	164,44
Acido arsenioso	0,12786	1240,1 -	158,56
Ossido di bismuto	0,06053	2960,7	179,22
Ossido di antimonio	0,09009	1912,9	172,34
Ossido di cromo	0,17960	1003,6	180,01
		•	
		Media	169,73
Allumina corindone	0,19762	. 642,4	126,87
Zaffiro .	0,21732	>	139,61
OSSIDI	RO <sub>2</sub>		
Acido stannico	0,09326	935,3	87,23
Acido titanico artificiale	0,17164	503,7	86,45
Idem (rutile)	0,17032	•	85,79
		Medi	a 86,49
Acido antimonioso	0,09535	1006,5	95,92

# 635

Digitized by Google

NOME DELLE SOSTANZE	CALORB SPHC/FICO media di molte esperzenze	PESI ATOMICI composti ossia pesi molecolari O==100	HRODOTTI dei calorici specifici pei pesi moleco- lari ossia ca- lori specifi- ci molecola- ri (alomici)
. O	ssidi RO <sub>3</sub>		
Acido tunstico	0,07983	1483,2	118, <b>38</b>
Acido molibdico	0,13240	898,5	118,96
S	OLFURI RS		
Q-16		<b>N40</b>	
Solfuro di ferro	0,13570	540,4	73,33
Solfuro di nichel	0,12813	570,8	73,15
Solfuro di cobalto	0,12512	570,0	71,34
Solfuro di zinco	0,12303	604,4	74,35
Solfuro di piombo	0,05086	1495,6	76,00
Solfuro mercurico	0,05117	1467,0	75,06
Protosolfuro di stagno	0,08365	936,5	78,34
		Ме	dia 74,51
<b>SO</b>	LFURI R <sub>3</sub> S <sub>3</sub>	•	
Solfuro di antimonio	0,08403	2216,4	186,21
Solforo di bismuto	0,08403	2210,4 3264,2	195,90
Soliolo di Disiliuto	0,00002	5204,2	
	,	Me	dia 191,06
SC	lfuri R <sub>2</sub> S		
Solfuro ramoso	0,12118	992,0	120,21
Solfuro di argento	0,07460	1553,0	115,86
CL	DRURI R2Cl2		
Cloruro sodico	0,21401	733,5	156,97
Cloruro potassico	0,17295	932,5	161,19
Cloruro mercurioso	0,05205	932,3 2974,2	154,80
Cloruro ramoso	0,13827	2374,2 1234,0	154,80
Cloruro argentico	0,09109	1794,2	16 <b>3,42</b>
		-	

Media 158,64

٩.

NOME DELLE SOSTANZE	CALORE SPECIFICO media di molta esperienze	composti du ossia pesi sp moleciari pe 0=100 iai loi ci	PRODOTTI bi calorici ecifici pel si moleco- ri ossia ca- ri specifi- molecola- ( <i>atomici</i> )
BROMU	ri 'R <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>		
		•	
Bromuro potassico	0,11322	1468,2	166,21
Bromuro argentico	0,07891	<b>233</b> 0,0	173,31
		Modia	169,76
Bromuro sodico ,	0,13842	1 <b>269,2</b>	175,65
. / Jodu	RI R <sub>2</sub> J <sub>2</sub>		
Joduro potassico	0,08191	2068,2	169,38
Joduro sodico	0,08684	1869,2	162,30
Joduro mercurioso	0,03949	4109,3	162,34
Joduro argentico	0,06159	2929,9	180,45
Joduro ramoso	0,06869	2869,7	162,81
		Media	a 167,45
CLOR	URI RCl <sub>2</sub>	·	
Cloruro baritico	0,08957	1299,5	116,44
Cloruro stronzico	0,11990	989,9	118,70
Cloruro calcico	0,16420	698,6	114,72
Cloruro magnesico	0,19460	601,0	118,54
Cloruro piombico	0,06641	1737,1	115,35
Cloruro mercurico	0,06889	1708,4	117,78
Protocloruro di stagno (stannos	o) 0,10161	1177,9	419,59
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		Medi	a 117,03
BROM	URI RBr <sub>y</sub>	,	
Bromuro piombico	0,05326	2272,8	<b>421,00</b> 81

687

Digitized by Google

NOME DELLE SOSTANEE	CALORE SPECIFICO media di molte esperienze	molecolari O==100	PRODOTTI dei calorici specifici pei pesi moleco- lari ossia ca- lori specifi- ci molecola- ri (alomici)	
	joduri RJ <sub>2</sub>			
•				
Joduro piombico Joduro mercurico	0,0 <b>4267</b> 0,0 <b>4197</b>	2872,8 2844,1	122,54 119, <b>3</b> 6	
Jourio mercurico	0,04137			
·		Med	ia <b>120,95</b>	
NITRA	ті N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +R <sub>2</sub> O	•	•	
Nitrato potassico	0,23875	1266,9	<b>302,49</b>	
Nitrato sodico	0,27821	1067,9	297,13	
Nitrato argentico	0,14352	2128,6	305,55	
		Medi	a 301,72	
NITRA	TI N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +RO			
Nitrato baritico	0,15228	1633,9	<b>248,83</b>	
CLORA	rr Cl <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +R <sub>2</sub> O			
Clorato potassico	0,20956	1582,4	321,04	
PIROFOSF	ati P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +2R <sub>2</sub> O			
Pirofosfato potassico	0,19102	2072,1	<b>3</b> 95,79	
Pirofosfato sodico	0,22833	1674,1	382,22	
		Medi	a 889,01	
PIROFOSFATI P2O5+2RO				
Pirofosfato piombico	0,08208	<b>368<u>1</u>,3</b>	<b>302,14</b> ·	

•

.

,

ALORE SPECIFICO media di molte esperienze	ossia pesi molecolari O—100	PRODOTTI dei calorici specifici pei pesi moleco- lari ossiaca- lori specifi- ci molecola- ri (atomici)			
50 <sub>3</sub> +-R <sub>9</sub> 0					
0,19010	1091,1	207,40			
0,23115	892,1	206,21			
ſ	Medi	ia 206,80			
SO₃+-RO					
0,11285	1458,1	164,54			
0,14279	1148,5	164,01			
0,08723	1895,7	165,89			
0,19656	857,2	168,49			
0,22159 .	759,5	168, <b>3</b> 0			
	Media	166,15			
CO <sub>2</sub> +R <sub>2</sub> O					
0,21623	865,0	187,04			
0,27275	666,0	181,65			
	Media	184,35			
CARBONATI CO <sub>2</sub> +RO					
0,20858	6 <b>3</b> 1,0	131,61			
0,20850		131,56			
0,21585	3	136,20			
0,20989	3	132,45			
0,21485	>	185,57			
0,11038	1231,9	135,99			
0,14483	922, <b>3</b>	133,58			
0,19345	714,2	<b>138,16</b>			
	$\begin{array}{c} media\\ di molte\\ esperienze\\ \hline \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & $	ALORE SPECIFICO composti media ossia pesi di molte molecolari i esperienze $O=100$ SO <sub>3</sub> +-R <sub>3</sub> O 0,19010 1091,1 0,23115 892,1 Medi SO <sub>3</sub> +-RO 0,11285 1458,1 0,14279 1148,5 0,08723 1895,7 0,19656 857,2 0,22159 . 759,5 Media CO <sub>2</sub> +-R <sub>2</sub> O 0,21623 865,0 0,27275 666,0 Media CO <sub>2</sub> +-RO 0,20858 631,0 0,20850 $\circ$ 0,21585 $\circ$ 0,20858 $\circ$ 0,21485 $\circ$ 0,11038 1231,9 0,14483 922,3			

12312444

Media 134,40

Discutendo i risultati delle sue esperienze, il Regnault fa più volte osservare che la divergenza tra calori atomici dei composti simili è in generale dello stesso ordine di quella che presentasi nei corpi semplici, ma che fanno eccezione alla legge gli ossidi di magnesio e di zinco e l'allumina allo stato di corindone e di zaffiro. I due ossidi di magnesio e di zinco confermano la loro analogia manifestata dall'isomorfismo dei loro composti anche coll'eguaglianza del calore atomico 63, ma si distaccano da tutti gli altri ossidi di simile formola il cui calore atomico è 72. Il calore atomico dell'allumina è molto inferiore a quello degli altri sesquiossidi.

Egli cerca spiegare queste anomalie colla diminuzione della capacità calorifica nello accrescimento dell'aggregazione e crede che le anomalie sparirebbero ove gli ossidi fossero comparati in istati simili di aggregazione; crede inoltre che due ossidi di formole simili soddisfaranno tanto meglio alla legge per come presenteranno un isomorfismo più completo.

Vari dati poi contenuti in quella memoria cospiravano a confermare, che i composti di argento hanno formole simili a quelli ramosi e mercuriosi. Così il solfuro ramoso  $Cu_2S$  e quello di argento  $Ag_2S$  sono non solo isomorfi ma hanno calori atomici poco differenti ; il cloruro di argento va inoltre a collocarsi a fianco a quelli ramoso e mercurioso, ed in questo gruppo vengono anche a collocarsi i cloruri di potassio e di sodio ; ai quali cloruri tutti egli perciò diede formule simili cioè  $Cu_2Cl_2,Hg_2Cl_2,Ag_2Cl_2,K_2Cl_2,Na_2Cl_2$ . In generale poi i sali potassici sodici argentici fanno o gruppi a parte o stanno insieme ai corrispondenti composti ramosi e mercuriosi. Ecco ora le parole del Regnault su questo importante argomento.

La serie A ci presenta i cloruri della formula R<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Farà
forse meraviglia di trovare in questa serie i cloruri di potassio
e di sodio che si ha l'abitudine di considerare come cloruri RCl<sub>2</sub>.
ma si osserverà nella sezione contenente i cloruri bromuri joduri e fluoruri ed in quella seguente contenente i sali, che i prodotti della potassa e della soda vengono sempre a classificarsi
sotto il rapporto del loro calore specifico coi prodotti dell'ossido
di argento, del protossido di mercurio (mercurioso) e del protossido di rame (ramoso).

Questi due ultimi ossidi sono considerati da tutti i chimici
 come formati da 2 atomi di metallo e 1 atomo di ossigeno. Quanto
 all'argento il calore specifico del metallo isolato conduce a divi-

dere per 2 il peso atomico ammesso da Berzelius. Il calore atomico del solfuro di argento è stato trovato 115.8, numero ben
differente da 74,5 che è la media dei prodotti dati dai solfuri RS;
osservazione del tutto simile può essere fatta sugli altri composti di argento. Queste sono novelle prove per dimostrare la
necessità di dividere per 2 il peso atomico dell'argento. Si è condotti alla medesima conseguenza dall'isomorfismo tanto perfetto
del solfuro di argento col protosolfuro di rame Cu<sub>2</sub>S, rimpiazzandosi questi solfuri in tutte le proporzioni in molti minerali.
Non può dunque restar dubbio, dopo ciò, che l'ossido di argento
deve essere assomigliato agli ossidi mercurioso e ramoso, cioè deve
essere considerato formato da 2 atomi di radicale ed uno di ossigeno. >

ł

i

1

Le esperienze contenute in questa memoria sui calori specifici dei composti alcalini ci conducono a riguardare egualmente
la potassa e la soda come ossidi formati da 2 atomi di metallo ed
un atomo di ossigeno e per conseguenza a dividere per 2 i pesi
atomici generalmente ammessi pei metalli alcalini. >

Io non mi dissimulo che i chimici si arrenderanno difficilmente a questa conclusione dedotta dai calorici specifici e che aspetteranno prima di introdurre un mutamento tanto importante
nelle formole chimiche, che sia appoggiato ad altri fatti. Ma non
sarebbe difficile citar sin d'ora di questi fatti un gran numero
che militano in favore dell'opinione che ho annunziato. Difatto:

• Si sa che gli ossidi RO, come la barite, stronziana, calce, ma-• gnesia, ossido ferrosa, manganoso, zinchico etc. etc., possono rim-• piazzarsi in tutte le proporzioni; ma sin qui non ci è esempio • ben constatato del rimpiazzamento di uno di questi ossidi con • un ossido alcalino. Si conoscono sali doppii in proporzioni de-• finite formati dai sali degli ossidi RO coi sali alcalini, ma non • evvi rimpiazzamento in proporzioni variabili di questi ossidi RO • cogli alcali, rimpiazzamento che è il vero carattere dell'isomor-• fismo chimico.

• Noi conosciamo molti allumi nei quali l'allumina è rimpiaz-• zata da un altro ossido della formola  $R_2O_3$  come il perossido • di ferro, l'ossido di cromo, il sesquiossido di manganese. Noi ne • conosciamo altri in cui la potassa è rimpiazzata dalla soda dalla • litina e dall'ammoniaca; ma non ne conosco uno solo nel quale • il solfato alcalino è rimpiazzato da un solfato di un ossido RO, • per esempio solfato di magnesia, di zinco, di manganese o di • ossido ferroso. >

### 642

Il solfato ed il seleniato di argento, secondo Mitscherlich, sono
 completamente isomorfi col solfato ed il seleniato di soda anidri.»

Io sperava potere unire a questo lavoro i calori specifici del
potassio e del sodio isolati, che sarebbe interessante di conoscere
sotto questo punto di vista, ma sin ora io sono stato fermato da
difficoltà di esperienza dipendenti dalla natura di questi metalli,
le quali tuttavia spero superare. >

Questa promessa fu poi fedelmente mantenuta e la sua previsione mirabilmente confermata.

In questa stessa memoria Regnault riferisce le nuove esperienze fatte sul calore specifico del carbonio nei varii suoi stati (nero animale, carbone di legno, antracite, grafite, diamante); ecco colle sue stesse parole la conclusione che ne tirò:

Il carbonio ci presenta dunque l'esempio d'una sostanza che
ha capacità calorifiche variabili in limiti estesissimi; questa
capacità è tanto minore per come è più grande lo stato d'aggregazione > (1).

A una simile conclusione erano venuti De la Rive e Marcet, i quali aveano determinato il calore specifico del diamante e del carbone vegetale e di alcuni altri pochi corpi semplici. Riguardo , all'applicazione della legge di Petit e Dulong al carbonio, il Regnault in questa seconda memoria non insiste nell'opinione manifestata nella prima, di doversi cioè raddoppiare il peso atomico del carbonio; disse infatti come siegue:

Il carbonio fa una completa eccezione trai corpi semplici: non
soddisfà alla legge generale del rapporto trai calori specifici e
i pesi atomici. Io non vedo per il momento altro modo di spiegare questa anomalia che di ammettere che il carbonio, come
esiste nei composti, ha un calore specifico differente da quello
che troviamo nel carbonio libero. È un punto che mi propongo
di studiare con cura quando mi occuperò dei composti gassosi
contenenti carbonio ».

Egli più tardi fece nuove esperienze sul calorico specifico del carbonio solido, ma non riesci però a spargere alcuna luce su questo argomento collo studio dei gas, come aveva sperato.

Le due memorie di Regnault, di cui ho parlato sinora, non essendo in fondo che la continuazione e l'ampliamento dei lavori di Petit e Dulong e di quelli di Neumann, gli uni e gli altri stati

(1) Annales de chimie et de Physique 3ª serie t, I, (1841) p. 205.

accolti da Berzelius con tanto interesse, non poteano non attirare l'attenzione di Lui, che sino agli ultimi anni di sua vita non lasciò sfuggirsi alcun fatto importante nella chimica. Egli infatti prese in grande considerazione queste due memorie del fisico le chimico francese, e ne discusse i risultati e le conclusioni, giovandosi anche degli altri fatti che sul medesimo argomento pubblicarono De La Rive e Marcef.

Intorno alle modifiche proposte da Regnault nei pesi atomici dei corpi semplici, Berzelius rigettò quella proposta per l'Uranio, (sul quale argomento è inutile ora esporre le due opposte opinioni, essendo stato più tardi dimostrato da Peligot che il proteso uranio metallico era l'ossido del vero metallo); rigetto anche quella modifica proposta per il carbonio nella prima memoria, invocando prima i risultati di De La Rive e Marcet sulle grandi variazioni della capacità calorifica di questo elemento nei varii stati e poi quelli dello stesso Regnault, per torre ogni forza all' argomento tratto dal calore specifico del carbone, quale era stato ottenuto nelle prime esperienze; non credè ancor sufficienti gli argomenti addotti per il ritorno al peso atomico del bismuto corrispondente alla formula del suo primo ossido Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, facendo dipendere la soluzione definitiva della quistione dall'esame più accurato della composizione dei varii suoi ossidi; e questo esame più tardi tolse ogni dubbio confermando la conclusione dedotta dal calorico specifico, dall'analogia e dall' isomorfismo dei composti del bismuto con quelli di antimonio.

Non credè neppure sufficienti gli argomenti addotti nella prima memoria dal Regnault per dividere per 2 il peso atomico dell'argento e far<sup>•</sup>l'ossido basico  $Ag_2O$ . Oppose (1) l'esistenza di un'altro ossido inferiore la cui formola avrebbe dovuto essere  $Ag_4O$  il che sarebbe, disse, una eccezione straordinaria di rapporto tra gli atomi.

Ma l'argomento contrario alla proposta di Regnault che gli parve più forte fu quello da lui esposto colle seguenti parole: « L'ossido « di argento è inoltre una base potente, un poco solubile nell'ac-« qua e restituisce l'azzurro della tintura di laccamuffa arros-« sata, farebbe dunque anche una eccezione se fosse composta di « 2 atomi di radicale e di 1 atomo di ossigeno.

(1) Rapporto annuale sui progressi della chimica letto all'Accademia di Stockholm il 31 marzo 1841.



Quando però il Regnault nella seconda memoria dedusse che la potassa e la soda, basi più energiche dell'ossido di argento, devono essere fatte anche da 2 atomi di radicale e da 1 di ossigeno, il Berzelius non invocò più contro tale proposta la regola sulla costituzione delle basi energiche che avea opposto per l'ossido di argento : anzi si mostrò inclinato ad accettare la modifica proposta nei pesi atomici dei metalli alcalini. Ecco le sue parole « Reanault ha concluso dalle sue esperienze sul calore specifico dei • sali alcalini che la potassa e la soda sono composti di 1 atomo di ossigeno e 2 atomi di radicale. Questa conclusione merita ogni attenzione, essa trova una conferma nella proprietà dei me-• talli alcalini di combinarsi con 5 atomi di solfo, numero di a- tomi dell' elemento elettronegativo che suppone in generale 2 atomi dell'elemento elettropositivo. Il calcio al contrario non • può combinarsi con più di 4 atomi di solfo. La potassa inoltre · è isomorfa coll'ossido di ammonio, e quest'ultimo contiene 2 a-• tomi di ammonio (1)

Nel mentre che la resistenza opposta al mutamento delle formole delle basi energiche veniva così diminuendo, il Regnault, continuando a coltivare il campo dei calorici specifici con tanta assiduità e perseveranza guanta ne avea posto e poneva il Mitscherlich nello studio dell'isomorfismo, si sforzò a dimostrare e sviluppare sempre più il concetto che ripetè quasi colle stesse parole in tutte le sue memorie su questo argomento : cioè che la legge di Dulong e Petit deve essere adottata non nel senso rigoroso dato da questi due celebri fisici, ma come una legge approssimativa che può essere invocata utilmente in molte considerazioni scientifiche, e non può dubitarsi che applicandosi ai corpi semplici studiati nello stesso stato fisico sia di un grande soccorso in chimica per guidare nella scelta dei pesi atomici dei corpi semplici, quando le considerazioni chimiche lasciano libera la scelta tra diversi pesi equalmente probabili (2), e che le variazioni tra 36 e 41 dei prodotti dei calorici specifici pei pesi atomici degli elementi provengono da ciò che la capacità calorifica dei corpi, quale si determina nelle nostre esperienze, comprende non solamente il calore specifico atomico, cioè la quantità di calore necessaria per elevare di 1 grado

- (1) Rapporto annuale sui progressi della chimica letto il 31 marzo 1842.
- (2) Memoria sul calore specifico di alcuni corpi semplici, e sulle modificazioni isomeriche del selenio. Annales de Chimie et de Physique 3ª serie t. 46 (1856) p. 257.

l'atomo, ma altresì il calore che sparisce operando la dilatazione del corpo, e nei cangiamenti molecolari che accompagnano il suo successivo rammollimento e determinano le variazioni dei suoi gruppi cristallini; e che infine questi effetti secondarii assorbono quantità di calore che non sono affatto in ragione inversa dei pesi atomici, e che variano d'altronde per ciascun di loro secondo i limiti di temperatura in cui si osservano.

A tal fine egli da un lato diresso le sue esperienze a porre in evidenza queste cause di variazioni nei prodotti dei calorici specifici pei pesi atomici, determinando la capacità calorifica della stessa sostanza in varie condizioni di temperatura e di aggregazione; dall'altro lato sforzandosi di diminuire per guanto era possibile queste cause e comparando i corpi semplici solidi in condizioni il più possibilmente simili, mostrò che si avvicinavano sempre più alla legge di Petit e Dulong. Così per esempio avendo osservato che il mercurio liquido soddisfaceva alla legge di Petit e Dulong, dimostrò che ciò proveniva dall'esservi poca differenza tra la capacità calorifica di questa sostanza nei due stati líquido e solido, e che in quest'ultimo stato ed a temperature lontane dal punto di fusione soddisfaceva ancor meglio alla legge; dimostrò inoltre che il calore specifico del bromo solido lontano dal punto di fusione confermava il peso atomico attribuitogli da Berzelius, mentre che ciò non faceva il bromo liquido (1).

Le esperienze fatte su altri corpi semplici solidi, che potè procurarsi abbastanza puri, condussero allo stesso risultato; i soli *Carbonio Boro* e *Silicio* costituirono una evidente eccezione alla legge. Il Regnault prima di accettare questa conclusione, fece ogni sforzo per modificare i pesi atomici di questi elementi in modo che almeno in uno degli stati allotropici soddisfacessero la legge.

Così per il carbonio nel 1849 credè che nella modificazione in cui era più disgregato (cioè di nero fumo) dovea avere il calore specifico corrispondente al suo vero peso atomico; « or la capacità « calorifica (prosieguo colle sue parole) che io ho trovato al car-« bone proveniente dalla decomposizione delle materie organiche « per il calore corrisponde al peso atomico 150, cioè doppio del « numero 75 ammesso dalla più gran parte dei chimici » (Annales de Chim. et de Phys. 3ª serie t. 26 (1849) p. 263.)

Era questo un ritorno all'idea già annunziata nella sua prima

(1) Ann. de Chim et de Phys. 3ª serie t. 26 p. 268 (1849).

645

memoria del 1840, per effetto della quale le formule dell'ossido di carbonio, dell'acido ossalico, e dell'acido carbonico diventavano  $CO_2, CO_3, CO_4$ . In favore di questo raddoppiamento del peso atomico del carbonio invocò la seguente *ragione* che gli *parve decisiva*.

• Noi conosciamo, egli disse, un numero considerevolissimo di « sostanze estratte dal regno organico, la cui composizione è fis-• sata con certezza : le loro formule presentano tutte questa ri-• manchevole particolarità che il numero di atomi di carbonio è • pari. Or questo fatto è naturale se il peso atomico ammesso dai « chimici è la metà del vero. Due soli composti del carbonio fanno « soltanto eccezione e son quelli che hanno servito a fissare l'an-« tico peso atomico di questo corpo, cioè l'ossido di carbonio e · l'acido carbonico. Ma noi non abbiamo alcuna ragione per iscri-• vere la formula dell'ossido di carbonio CO più tosto che C.O. • (C=75). Quant'all'acido carbonico i chimici scrivono la sua formu-• la CO<sub>2</sub>, perchè riguardano come carbonati neutri quelli che si • presentano viù frequentemente, come i carbonati di calce di ba-• rite ecc. ecc. e come bicarbonati i carbonati alcalini contenenti · la doppia quantità di acido carbonico. L'anomalia disparirebbe • se si riguardassero al contrario questi ultimi sali come neutri. · come molti chimici hanno persistito a fare sino ai nostri gior-• ni. Gli ordinarii carbonati diverrebbero carbonati basici o sotto < carbonati. >

Però cotesto fatto, di essere sempre pari il numero di atomi di carbonio nelle sostanze organiche, dipendeva non dall'essere sbagliato il peso atomico del carbonio, ma dall'essere, per effetto del pregiudizio dualistico, fatti doppii i pesi degli atomi composti (molecole) e però il numero totale di atomi elementari contenutivi, come erano fatti doppii i pesi molecolari dell'acido nitrico (nitrato idrico)  $N_2H_2O_6$ , del clorico (clorato idrico)  $Cl_2H_2O_6$  e di altri sali di idrogeno e di métalli.

Vedremo che questo errore nei pesi delle molecole proveniva dal difetto di metodi e di criterii per verificare questi pesi; dalla medesima causa proveniva quella incertezza in cui era Regnault se i pesi molecolari dell'ossido di carbonio ed acido carbonico dovessero essere espressi dalle formule CO CO<sub>2</sub>, o da quelle doppie C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> C<sub>9</sub>O<sub>4</sub> (C=75).

Quando i criterii pei pesi molecolari furono introdotti ed adoperati, fu allora dimostrato che, usando i pesi atomici degli elementi di Berzelius (O=100, H=6,25, C=75 ossia O=16, H=1, C=12), mentre erano esatte le formole CO CO<sub>2</sub>, erano doppie delle vere quelle attribuite alla più gran parte delle sostanze organiche. Cadde allora del tutto l'argomento su cui Regnault si fondava per raddoppiare il peso atomico del carbonio (1); ma anche prima che si fossero corrette le formole delle sostanze organiche, nessun chimico accettò quella proposta, non avendo osato di mutare i pesi molecolari e le formule CO CO<sub>2</sub> attribuiti ai due più semplici composti di carbonio.

ģ.

C.

3

'n f

36

.

ſ

1

È stato perciò sempre ritenuto, come oggi non è dubbio, che la capacità calorifica del carbonio libero in nessun dei suoi stati allotropici corrisponde alla legge di Petit e Dulong.

Riguardo al silicio, i chimici furono per molto tempo incerti se dovesse avere per peso atomico 266, facendo la silice  $SiO_3$ , o 177,8 facendo la silice  $SiO_2$ , o 88,9 facendo la silice SiO; or nessuno di questi pesi atomici moltiplicato per 0,176, calore specifico del silicio, dà un prodotto compreso tra 36 e 41, come fanno gli altri corpi semplici. • Perchè il silicio rientrasse (disse allora il Re-• guault) (1) nella legge dei calorici specifici dei corpi semplici col • valore che abbiam trovato per la sua capacità calorifica, bisogne-• rebbe scrivere la formula dell'acido silicio  $Si_2O_5$ , cioè simile • a quella dell'acido azotico fosforico ed arsenico. Il peso atomico • del silicio sarebbe allora 222,3 ed il prodotto di questo peso per • il calorico specifico diverrebbe 39,12, che s'accorda col prodotto • analogo dato dagli altri corpi semplici.

Se ci contentiamo di analogie apparenti, non è difficile trovarne tra il silicio il fosforo e l'arsenico. Così l'acido silicico essendo un acido polibasico e potendo formare, come l'acido fosforico ed arsenico, tre generi di sali, sarebbe facile spiegare
l'esistenza di questo gran numero di silicati .....

(1) Fu un singolare abbaglio del Gerhardt quello di avere invocato il calorico specifico del carbonio in favore della riforma da lui introdotta. Conservando i pesi atomici degli elementi di Berzelius, questa riforma non si riduceva ad altro che a dividere per 2 i pesi delle molecole e perciò le formule della più gran parte delle sostanze organiche; non era perciò mutato il peso atomico del carbonio (75 se O=100; 12 se O=16 ed H=1).

Partendo però dai pesi atomici di Gmelin detti equivalenti, nei quali H=1, O=8, C=6, bisogna raddoppiare il peso atomico del carbonio, dovendo raddoppiare anche quello dell'ossigeno, ma la legge dei calorici specifici non si applicava ai pesi atomici di Gmelin ma a quelli di Berzelius ed il raddoppiamento dei valori di C e di O era il ritorno a questi ultimi. Del resto l'uso del calorico specifico del carbonio fu una stonata nel sistema di Gerhardt, il quale non ne tenne alcun conto nel metalli.

(1) Annales de Chimie et de Physique 3<sup>a</sup> serie (1861) t. 63 p. 31.



Wöhler ha fatto conoscere recentemente un idrogeno silicato
infiammabile all'aria ed avente la più grande analogia coll'idrogeno fosforato. Il protossido di silicio scoverto dallo stesso chimico corrisponderebbe all'acido fosforoso; il cloruro di silicio al
cloruro fosforico ecc. ecc.

Ma lo stesso Regnault si accorse che queste analogie erano apparenti ed illusorie e che la formula  $Si_2O_5$  ripugnava ai fatti chimici; difatti soggiunse subito dopo :

• Ma è difficile conciliare colla formola  ${\rm Si}_2O_5$  data all'acido si-• licico i risultati numerici che l'analisi assegna a molti compo-• sti di silicio. .

• D'altronde è possibile she il silicio presenti nelle sue capa-• oità calorifiche anomalie simili a quelle che ho riconosciuto nel • carbonio nei suoi diversi stati. Il calore specifico del silicio cri-• stallizzato o fuso non sarebbe quello che appartiene al silicio tal. • qual'è nei composti. •

I chimici non poterono affatto accettare la formula Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; invece come abbiam già detto a pag. 227, l'isomorfismo dei composti del. silicio con quelli dello stagno e del titanio condusse a preferire per la silice la formula SiO, e perciò il peso atomico del silicio=177,8 (0=100). Quando poi si accettò ed applicò la teoria dell'egual numero di molecole in eguali volumi gassosi sotto eguali condizioni di temperatura e pressione, cioè delle densità gassose proporzionali ai pesi molecolari, non fu più dubbio esser questo il peso atomico del silicio, essendo guesta la guantità contenuta nella molecola del cloruro, del fluoruro, del joduro, del bromuro di silicio SiCl<sub>4</sub>, SiF<sub>4</sub>, SiI<sub>4</sub>, SiBr<sub>4</sub>; ed in nessuno dei suoi stati allotropici la capacità calorifica del silicio corrispose alla legge di Petit e Dulong, dando sempre un prodotto più piccolo di 39. Parimenti non fu possibile modificare il peso atomico del boro in modo che si accordasse coi fatti chimici e colla capacità calorifica trovata da Regnault=0,250. Dando all'acido borico la formula BoO<sub>3</sub>, e facendo perciò il peso atomico del boro=136,1 (0=100), il prodotto del calore specifico per il peso atomico è 136,1×0,250=34,1 numero ben distante da 39 che è il minimum dato dagli altri corpi semplici.

Ma l'allontanamento da questa eguaglianza di prodotto divenne enorme, quando per l'applicazione delle densità di vapori alla verifica dei pesi molecolari non restò dubbio che la formula del cloruro di boro era  $BoCl_3$  e perciò quella dell'acido anidro  $Bo_3O_3$ , cioè quando dovette attribuirsi al boro un peso atomico metà di quello scelto da Regnault.

Fu dunque di buon'ora palese, e poi si venne sempre più confermando, che i tentativi di Regnault di far rientrare il boro, il silicio ed il carbonio nella regola dell'eguaglianza dei calorici specifici atomici erano falliti, e che questi tre corpi semplici offrono una evidente eccezione alla legge di Petit e Dulong.

Trai chimici qualcuno attribuì in modo vago ed indeterminato questa eccezione all'azione esagerata di quelle stesse cause che rendono la legge soltanto approssimativa anche nei corpi semplici che la sieguono; il maggior numero rifuggirono dal fermarvi l'attenzione, la considerarono come un fatto isolato e continuarono nel resto dei casi a servirsi dei calorici specifici e delle leggi di Petit e Dulong e di Neumann, almeno come di criterii sussidiarii per scegliere tra varii pesi atomici e formule egualmente probabili.

Così durarono le cose sino a che nel 1865 il Kopp tentò di fare rientrare l'eccezione in una legge più generale dei calorici specifici dei corpi semplici e composti, della quale era un caso particolare e parziale quello che offrivano gli altri elementi, cioè la quasi eguaglianza dei calori atomici. Non è qui il luogo e il tempo di esaminare questi recentissimi lavori; voglio soltanto ora dire che non recarono alcun mutamento al modo come i chimici si giovavano dei calorici specifici ed alle conclusioni che ne aveano tirato, e riprendo la rapida esposizione che sto facendo della continuazione degli studii di Regnault, specialmente riguardo ai metalli alcalini.

Come egli avea promesso, appena potè avere potassio e sodio puri e potè superare le difficoltà sperimentali, ne determinò i calorici specifici (nel 1849 del potassio e nel 1856 del sodio), (Annales de Chim. et de Phys  $3^a$  s. t. 26, 46); ed i numeri ottenuti confermarono a maraviglia la conclusione che egli avea tirato dai calorici specifici dei loro composti, cioè che i loro ossidi basici erano K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O. Nel medesimo tempo la determinazione del calore specifico del magnesio confermava dall'altro lato che l'ossido di questo metallo dovea essere invece MgO, quale si era fissato pel calore specifico dei composti. Gli ulteriori studii sui metalli alcalini e loro composti agevolati dalla scoverta dei nuovi metalli, nei quali studii il Regnault ha preso anche una parte sino ai nostri giorni, hanno confermato la meravigliosa concordanza delle conclusioni tirate dalle capacità calorifiche dei corpi semplici, da quelle dei corpi composti e dall'insieme dei fatti d'isomorfismo nel fissare le formule dei composti ed i pesi atomici dei metalli. (1)

(1) Citerò qui alcuni trai numerosi fatti che hanno sempre meglio confermato la conclusione che il Regnault avea tirato dai calorici specifici del potassio, sodio, argento e dei loro composti, l'hanno esteso al litio ed ai nuovi metalli alcalini (tallio rubidio cesio) ed hanno tolto ogni dubbio sulla perfetta concordanza in questa parte della chimica dei corollarii tratti dal calorici specifici e dall'isomorfismo presi nell'insieme.

In conferma dell'isomorfismo dei sali di argento con quelli di sodio, segnalato da Heeren negli iposolfati e dimostrato da Mitscherlich nei solfati e seleniati, H. Rose ha trovato che il nitrato argentico cristallizza con proporzioni variabili di nitrato sodico colla forma romboedrica di quest'ultimo.

A colmare le lacune che esistevano nella dimostrazione dell'isomorfismo dei composti di potassio con quelli di sodio, (la quale per qualche tempo consistè solo nella sostituzione di questi due metalli in alcuni minerali come l'albite e l'ortosa); Frankenheim provò che il nitrato potassico può in certe circostanze cristallizzare colla forma romboedrica del nitrato sodico (Poggendorff, Ann. 1837 t. 43 p. 4), Rose (Annali di Poggendorff t. CVI p. 320) dimostrò che il nitrato argentico, il quale mischiato col nitrato sodico prende la forma romboedrica, mischiato al nitrato potassico prende la forma prismatica di questo ultimo. In poco tempo fu poi dimostrato che i tre nitrati di potassio sodio ed argento sono isodimorfi tra loro e col<sup>-</sup> carbonato calcico, sino al punto che i cristalli dello spato d' Islanda, o di altro carbonato romboedrico, come dell'arragonite o di altro isomorfo, possono accrescersi nelle soluzioni dell'uno o dell'altro nitrato.

Nel 1856 (Ann. de Chim. et de Phy. 3° s. t. 49, 276) Regnault dal calorico specifico del cloruro di litio deduceva che questo metallo dovesse porsi a fianco al potassio sodio ed argento; nel 1857 Troost (Ann. de Chim. et de Phys. 3° s. t. 51 p. 135) confermava ciò, dimostrando l'isomorfismo del cloruro di litio (in ottaedri regolari) e del nitrato di litio (in romboedri) coi corrispondenti sali di sodio; nel 1864 Regnault compiva questa dimostrazione del peso atomico del litio e della formula Li<sub>2</sub>O dell'ossido determinando, per come avea promesso, il calorico specifico del litio metallico = 0,9408, il quale moltiplicato per il peso atomico 43,75 corrispondente alla formula Li<sub>2</sub>O da il prodotto 44,260.

Appena scoverto il tallio Regnault nel 1863 dal calorico specifico 0,003355, si accorse che il suo ossido dovea aver per formula  $Th_2O$ ; non si tardò a mostrare che il tallio n'egli allumi ed in altri composti si mostrava isomorfo al potassio e sodio.

Pel rubidio e per il cesio l'isomorfismo del nitrato rubidico e del nitrato cesico col nitrato potassico e con quello sodico (cristallizzati nel sistema esagonale), degli allumi e dei solfati doppii coi solfati dei metalli della serie magnesifera del cesio e del rubidio coi corrispondenti sali potassici, del solfato e cromato rubidico col solfato e cromato potassico, dell'iposolfito, dell'ossalato neutro e dell'ossalato acido di rubidio con quelli di potassio, del tartrato rubidico sodico col tartrato potassico sodico ecc. non lascia alcun dubbio che questi due nuovi metalli sono simili al potassio e sodio. Si ha piena fiducia che quando si potranno determinare i loro calorici specifici e quelli dei loro composti con sufficiente esattezza, ciò sarà confermato, come è stato dall'altro lato confermato dalla determinazione del calorico specifico del calcio che la formula del suo ossido dev'essere CaO come quelli di bario magnesio zinco ecc. (Gazzetta Chimica p. 63).

È da sperare che mercè il nuovo calorimetro di Bunsen si colmeranno le lacune esistenti nei calorici specifici dei corpi semplici. I seguaci di Berzelius, il cui sistema di contar gli atomi non poggiava più tanto sui volumi gassosi relativi quanto sull'isomorfismo e sui criterii fisici con esso concordanti, non poterono a lungo respingere queste conclusioni; essi perciò adottarono come parte integrante e coronamento del loro sistema di pesi atomici le mod' fiche introdotte da Regnault nei pesi atomici dell'argento, del ptassio, del sodio e del litio.

ł

Agli ossidi basici anidri dei metalli alcalini e dell'argento si attbuirono dunque 2 atomi di metallo per uno di ossigeno  $R_2$  (ed ai cloruri corrispondenti 2 atomi di metallo per 2 di cloro  $\frac{1}{2}Cl_2$ ; mentre che agli ossidi di calcio, bario. stronzio, magnesio, zino etc. continuò ad attribuirsi un sol atomo di metallo per uno c'ossigeno RO, ed ai cloruri corrispondenti un sol atomo di meta) per 2 di cloro RCl<sub>2</sub>. Due atomi dei primi metalli equivalevanodunque ad un sol atomo dei secondi, combinandosi alla stessa quatità di ossigeno o di cloro; dall'altro lato due atomi di cloro ( di bromo Br<sub>2</sub> etc. equivalevano ad un solo di ossigeno.

Per effetto del sistema dualistico addizionale e per lenedesime ragioni per cui le formule di Berzelius contenevano sepre un numero pari di atomi di idrogeno, cloro, bromo, jodo, foro, azoto, fosforo, arsenico, cioè atomi doppii, dopo accettata 1 modifica di Regnault, segui che le formule contennero anche un naero sempre pari di atomi dei metalli alcalini e dell'argento. Difi tutti i sali doveano contenere uno e più volte l'intero atomo ll'ossido K,O, Na,O, Ag,O ecc. combinato all'intero atomo dell'acidi cloruri bromuri joduri doveano aver per formule K<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ecc, dovendo rispettarsi la regola di non scompagnare i atomi di cloro bromo, jodo, fluoro che insicme equivalevano ad n sol atomo di ossigeno. I due atomi dei metalli alcalini furono durie atomi doppii, come quelli dell'idrogeno, dei corpi alogeni, dell'a<sup>30</sup>, fosforo, arsenico, e conveniva indicare sì gli uni che gli alt con simboli unici sbarrati in luogo dei simboli col coefficien 2. Tutti questi atomi doppii furono però da Gmelin e suoi segueconsiderati come unici atomi chimici, equivalenti per alcuni careri fisici (volume gassoso, calorico specifico e forma cristallinoei composti) a 2 atomi di altri clementi. Che cosa altro può indre la sbarra messa ai simboli di questi atomi doppii se non quesequivalenza fisica? diceva il Gmelin, ma non perciò noi possia dire che sono 2 atomi; perchè noi dobbiamo chiamare atomo quantità di un elemento che entra sempre intera negli atomiomposti e non vi è

ragione di ammettere per peso atomico quantità più piccole di questa.

Con questa semplice ragione il Gmelin riesciva dopo il 1840 a versuadere la più gran parte dei giovani chimici ad abbandonare l'asistema dei pesi atomici del chimico svedese, precisamente nel mento che questo sistema si perfezionava e compiva per l'accolo tra le conclusioni tirate dai calorici specifici e quelle tirate dalisomorfismo, e che queste due nuove specie di criterii pigliavancil posto dei volumi relativi gassosi degli elementi, nei guali era semata la fiducia dopo le esperienze di Dumas e di Mitscherlich sile densità di alcuni vapori.

Il siema dei pesi atomici fatto adottare da Gmelin, che fu da altri deo degli equivalenti, era nei principali suoi tratti quello di Dalton, CThomson di Wollaston di Prout; cioè non differiva da quello d'Berzelius e Regnault che nel considerare come unici atomi le quantii d'idrogeno, cloro, bromo, jodo, fluore, azoto, fosforo, arsenico, #timonio, potassio, sodio, litio, argento che in quest'ultimo eranoconsiderati come 2 atomi. Lasciando l'atomo d'ossigeno come nità dei pesi atomici, nel sistema di Gmelin i pesi atomici degli <sup>6</sup>menti sopra rammentati erano doppii di quelli iscritti nella tavola i Berzelius e Regnault; ma i pesi atomici (detti anche molecolari) d composti, come ho già avvertito, non differivano nei due sistemi, ichè la differenza consisteva soltanto che nell'uno si consideravaome un sol atomo elementare quella stessa quantità che nell'a o si considerava come 2 atomi insieme uniti. Se per unità dei hi atomici si prendeva poi nell'una e nell'altra tavola il peso di 1 atomo di idrogeno, siccome era nel sistema di Gmelin il pe atomico dell'idrogeno doppio di quello ammesso di Berzelius, cosutti i pesi atomici degli elementi, essendo riferiti ad una unitaoppia, erano espressi da numeri metà di quelli di Berzelius, eccett pesi atomini del cloro, bromo, jodo, fluoro, azoto fosforo, arsenico, tento, potassio, sodio litio, i quali erano espressi dagli stessi numerli Berzelius, che significavano però un valore doppio essendo dola l'unitá cui erano riferiti. Voglio dare pochi esempii nella segute tavola.

Nomi degli elementi	SIMBOLI	PESI ATOMICI nel sistema di Berzelius e Regnault O==100 H==1		PESI ATOMICI nel sistema di Gmelin detti equivalenti O==100 H==1	
Idrogeno	н	6,25	1	12,50	1
Ossigeno	0	100	16	100	8
Solfo	S	200	32	<b>20</b> 0	16
Carbonio	C	75	12	75	6
Silicio	Si (1)	175	28	175	14
Cloro	Cl	221,875	35,5	443,75	35,5
Azoto	Ν	87,5	14	175	14
Fosforo	Р	193,75	<b>31</b>	387,5	<b>31</b>
Arsenico .	As	468,75	75	937,50	75
Calcio	Ca	<b>25</b> 0	<b>4</b> 0	250	20
Bario	Ba	856,25	137	856,25	68,5
Magnesio	Mg	150	24	150	12
Zinco	Zn	407,50	65,2	408,50	32,6
Ferro	Fe	350	56	350	28
Rame	Cu	<b>3</b> 96,25	63,5	•396,25	31,7
Mercurio	Hg	1250	200	1250	100
Potassio .	K	244,375	39,1	488,75	39,1
Sodio	Na	143,75	23	287,50	23
Argento	Ag	675	108	1350	108
Litio	Li	43,75	7	87,50	7

Dopo ciò che ho detto, non è certamente mestieri di fermarmi molto nello spiegare le regole per mutare le formule di Berzelius e Regnault in quelle di Gmelin e viceversa.

Si dividano per 2 i numeri di atomi dell'idrogeno, cloro, bromo, jodo, fluoro, azoto, fosforo, arsenico, potassio, sodio. litio, argento e simili nelle prime, e si avranno le seconde; viceversa si moltiplichino per 2 i coefficienti dei simboli degli indicati elementi in queste seconde e si avranno le prime. Quando poi nel sistema Berzelius si impiegano i simboli sbarrati  $H=H_2$ ,  $GI=Cl_2$ ,  $Br=Br_2$ ,  $J=J_2$ ,  $N=N_2$ ,  $P=P_2$  ecc. ecc., allora per convertire le formule di questo sistema in quelle di Gmelin, cioè dei così detti equivalenti, non trattasi che di sopprimere le sbarre nei simboli, e viceversa aggiungerle se da queste ultime si vuol tornare alle prime.

(1) Adottando per l'acido silicico la formula SiO<sub>2</sub> che fu adottata anche da Gmelin, e percio per il cloruro di silicio la formula, nel sistema di Gmelin, SiCl<sub>2</sub>, in quello di Berzelius SiCl<sub>4</sub>.

653

664

Voglio pure qui trascrivere, a mo' d'esempio, in raffronto alcune formule dell'uno e dell'altro sistema, e vi aggiungerò quelle del così detto sistema unitario oggi seguite, per mostrare, soltanto ora empiricamente, che non sono altra cosa che le formule di Bezelius e Regnault, eliminata la disposizione dualistica degli elementi, e divise per 2, quando i numeri degli atomi di ciascun elemento sono tutti pari.

Suppongo che partendo dalle formule cogli equivalenti si vogliono trasformare prima in quelle di Berzelius e Regnault, e poi in quelle del sistema unitario.

FORMULE cot pesi atomici di Gmelin detti equvalenti	•		SOMMA del numero di atomi elementari contenuti nelle nolecole secondo Berzelius, eliminata l'ipotesi della loro disposizione dualistica	rormol. B del così detto sistema unitario ossia formule precedentt divise per 2, quando i numeri- di tutti gli atomi- elementari sono pari-
НО	• 110	Acqua U.O.	що	що
HU	• #0	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <b>_O</b>
		Idrogeno solforato	;	
HS	HS	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S
HCl	HC	Acido cloridrico H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .	HCI
		Acido bromidrico		
HBr	HBr	H <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	HBr
Ш	ĦŦ	Acido jodidrico H <sub>2</sub> J <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> J <sub>2</sub>	HJ
NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	Ammoniaca N <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub> H <sub>e</sub>	NH <sub>3</sub>
PH <sub>3</sub>	PH <sub>8</sub>	Idrogeno fosforato P <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	₽₂H <sub>€</sub>	PH,

655

				090
•	CORMUL	e del sis <b>tema</b>	SOMMA	FORMULE
FORMULE COj	BRR7RI.	DI IUS E REGNACLT	del numero di atomi	del così detto sistema
pesi			elementari	unitario
atomici di	coi simboli di alcuni	coi simboli rappresentanti	contenuti nelle molecole	ossia formule precedenti
Gnielin	elementi	gli	secondo	divise per 2
detti	sbarrati	atomi ti isolati	Berzelius,	quando i numeri
equivalenti	rappresentan gli atomi dop		eliminata Pipotesi della	di tutti
	•	-	loro	gli atomi elementi
			disposizione dualistica	sono pari
		Cloruro fosforoso		-
PCl	PG.	P_Cl_	D (N	Dry
E CIS	T CE	L LUS	P <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	PCI <sub>s</sub>
		01		
		Cloruro fosforico		-
PCI <sub>s</sub>	PGI.	P <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub>	P <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub>	PClg
			•	
		Ossido ramico		
CuO	CuO	CuO	CarO	CuO
•				
	•	Ossido ramoso		•
Cu <sub>2</sub> O	Cu <sub>2</sub> O	Cu.O	Cu,0	Cu <sub>2</sub> O
dugo	Gugo	Cu <sub>2</sub> O	dugo	Cu <sub>2</sub> O
		Solfuro ramico		
00	na	•		
CuS	CuS	CuS	CuS	CuS
		Solfuro ramoso		
Cu <sub>2</sub> S	Cu <sub>2</sub> S	Cu <sub>2</sub> S	ͺCu₂S	Cu <sub>2</sub> S
		Cloruro ramico		
CuCl	CuCl	CuCl,	CuCl,	CuCl,
			<b>-</b>	
	•	Cloruro ramoso		
Cu <sub>2</sub> Cl	Cu,Gl		$C_{11}$ $C_{1}$	CuCl
	Cu <sub>2</sub> Ct	Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	uuu
		0		
		Ossido mercurico		
HgO	HgO	HgO	HgO	HgO
		Ossido mercurioso		
Hg <sub>2</sub> O	Hg <sub>2</sub> O	Hg <sub>2</sub> O	Hg, O	Hg <sub>2</sub> O
				- 4
		Cloruro mercurico		
HgCl	HgGl	HgCl	HgCl.	HgCl
	TRUE	TRUE	TRAIF	THE CUS

.

L į

ł

ł

1 1

ł

1

:

......

656				•
FORMULE coi pesi atomici di Gmelin detti equivalenti	FORMULE D DI BERZELIUS E Coi simboli di alcuni elementi sbarrati rappresentanti gli atomi doppi	EL SISTEMA E REGNAULT coi simboli rappresentanti gli atomi isolati	somma del numero di atomi elementari contenuti nelle molecole secondo Berzelius, eliminata l'ipotesi defla loro disposizione dualistica	FORMULE del così detto sistema unitario ossia formule precedenti divise per 2 quando i numeri di tutti gli atomi elementari sono pari
** (1)		oruro mercurios		<b>TT</b> (1)
Hg <sub>2</sub> Cl	Hg₂G	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	HgCl
	Ossić	lo calcico <i>(anid</i>	ro)	
CaO	CaO	CaO	CaO	CaO
`				
		Solfuro calcic		~ ~
CaS	CaS	CaS	CaS	CaS
• ·	(	Cloruro Calcico		
CaCl	CaCl	CaCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>
	Osside	o potassico <i>(ani</i>	dra)	
KaO	K <sub>2</sub> O(1)	K <sub>2</sub> O	K,0	K,O
		-	-	-
		do sodico (anid		N 0
NaO	Na <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
	s	Solfuro potassico		
KS	K,S	K <sub>2</sub> S	K,S	K,S
	-	-	-	-
		Solfuro sodico		
NaS	Na <sub>2</sub> S	Na <sub>2</sub> S	Na <sub>2</sub> S	Na <sub>2</sub> S
	C	lloruro potassico	h	
KCl	K,G	K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	, K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	KÇI
	•		<b>A</b> ** <b>A</b>	٠
		Cloruro sodico		
NaCl	Na <sub>2</sub> G	Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	NaCl

(1) Mancandoci i simboli K, Na, Ag sbarrati e non essendo stato usati da Berzellus, porremo in questa colonna K<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub> per indicare gli atomi doppii.

				007
FORMULB coi pesi atomici di Gmelin detti equivalenti	FORMULE DE: DI BERZELIUS E COI SIMBOII di alcuni elementi sbarrati rappresentanti gli atomi doppi		SOMMA del Uumero di atomi elementari contenuti nelle molecole secondo Berzelius, eliminata l'ipotesi della loro disposizione dualistica	FORMULE del così detto sistema unitario ossia formule precedenti divire per 2 quando i numeri di tutti gli atomi elementari sono pari
	0	sido d'argento	Guanstica	sono par
AgO	Ag <sub>2</sub> 0	Ag <sub>2</sub> O	Ag <sub>2</sub> O	Ag <sub>2</sub> O
1180	Mag0	<b>N52</b> 0	NP10	1.910
	Sol	furo d'argento		•
AgS	Ag <sub>2</sub> S	Ag.S	Ag <sub>2</sub> S	Ag <sub>2</sub> S
0~	02	81~	01-	02
	Clo	oruro d'argento		
AgCl	Ag,Cl	Ag <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Ag <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	AgCi
	02			
СаОНО	CaOHO	ldrato calcico CaOH <sub>2</sub> O	CaH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CaH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Id	rato potassico		
коно	K,0HO	K,0H,0	K,H,O,	KHO
	•	•••	• • •	
		Idrato sodico		
NaOHO	Na,OHO	Na,OH,O	Na,H,O,	NaHO
	-			
<b>C</b> 10	Anidride ipoclor ClO	osa (acido ipoc Cl <sub>2</sub> O	loroso anidro) Cl <sub>2</sub> O	Cl <sub>2</sub> O
	• • • • • • •			
ano '		rosa (acido clor	•	(T) (D)
ClO <sub>3</sub>	<b>Gl</b> 0 <b>3</b>	$Cl_2O_3$	Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>A</b> 10		rica (acido clor	•	
ClO <sub>s</sub>	$GlO_{s}$	Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	A			
010	Anidride perclo		-	
ClO,	G10,	Cl <sub>2</sub> O7	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	A		(anterior)	
	-	oroso (ipoclorit		CITO
ClOHO	CHOHO	Cl <sub>2</sub> OH <sub>2</sub> O	Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CIHO

-	2	n
h	n	ð

•

1000				•		
FORMULE	FORMULE DE Di		somma del numero	formul <b>i</b> del così		
coi	BERZELIUS E		di atomi	detto sistema		
pesi atomici	coi simboli	coi simboli	elementati contenuti nelle	unitario ossia formule		
di	di alcuni	rappresentanti	molecole	precedenti		
Gmelin detti	elementi sbarrati	gli atomi isolati	secondo Berzelius ,	divise pe <b>r 2</b> quando		
equivalenti	rappresentanti	isolati	eliminata	i numeri		
	gli atomi doppi		Pipotesi della loro	di tutti gli atomi		
			disposizione dualistica	elementari sono parì		
	Acido- a	cloroso clorito i	drico			
ClO <sub>8</sub> HO	G103H0	Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	$Cl_2H_2O_4$	ClHO <sub>g</sub>		
	Acido c	lorico (clorato i	drico)			
ClO <sub>z</sub> HO	Gl0₅H0	Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	$Cl_2H_2H_6$	ClHO3		
	Acido perc	lorico (perclorat	o idrico)			
ClO,HO		Cl.O.H.O		ClHO,		
•	•		2 1 0	•		
		rclorato potassic				
ClO,KO	<b>GlO</b> 7 <b>K</b> 20	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> K <sub>2</sub> O	Cl <sub>2</sub> K <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	CIKO,		
Ossido manganoso						
MnO	MnO	MnO	MnO	MnO		
	Anidride ma	nganica (qual si	i suppone)			
MnO <sub>3</sub>	MnO <sub>8</sub>	MnO <sub>3</sub>	MnO <sub>3</sub>	MnO <sub>3</sub>		
	Anid	ride permangan	ica			
Mn <sub>2</sub> O7	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O7	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		
	Mon	ganato potassico	<b>`</b>			
MnO <sub>s</sub> KO		MnO <sub>s</sub> K <sub>2</sub> O		N=V /)		
MIIO <sup>8</sup> KO	MIIO <sup>2</sup> U <sup>5</sup> O	MIIO3K2O		MnK <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		
	Perm	anganato potass	ico			
Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> KO	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> K <sub>2</sub> O	Mn <sub>2</sub> O,K <sub>2</sub> O	Mn <b>2K2O</b> 8	MnKO4		
	· A1	nidride solforica				
SO <sub>3</sub>	SO <sub>8</sub>	SO,	SO3	SO.		
	2	~~3	~~3	~~;		
	Acido so	lforico (solfato id	lrico)			
SO <sub>3</sub> HO	SO <sub>3</sub> HO	SO,H,O	SH <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	SH,O,		
<b>J</b>						

Digitized by Google

659

				6 <b>59</b>
FORMULE Coi pesi atomici di Gmelin detti equivalenti	I	DEL SISTEMA DI B REGNAULT Col·simboli rappresentanti gli atomi isolati	SOMMA del numero di atomi elementari contenuti nelle molecole secondo Berzelius, eliminata l'ipotesi della loro disposizione dualistica	FORMULE dei così detto sistema unitario ossia formule precedenti divise per 2 quando i numeri di tutti gli atomi - elementari sono pari
		olfato potassico		
S0 <b>,KO</b>	SO <sub>3</sub> K <sub>2</sub> O	SO <b>3K2</b> O	SK <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	SK <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	5	Solfato baritico		
SO <sub>a</sub> BaO	SO <sub>3</sub> BaO	SO <sub>3</sub> BaO	SBaO,	SBaO,
			-	
	Ossido azo	otoso (protossid	o d'azoto)	
NO	NO	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O
		tico (dentossido		
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	N202	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NO
	Anida	ide azotosa (nit		
NO <sub>3</sub>		$N_2O_3$	$N_2O_3$	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1103	1.03	11203	11203	11203
	Ipoazot	ide (acido ipon	itrico)	
NO	NO,	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NO <sub>1</sub> (?)
•	•			
	Anidride nit	rica (acido nitr		
NO <sub>5</sub>	NO5	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$N_3O_5$	N <sub>9</sub> O <sub>5</sub>
		•		
		itroso (nitrito	•	
NO <sub>s</sub> HO	HO <sup>2</sup> HO	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NHO <sub>2</sub>
	Acido T	itrico (nitrato	idrica)	
NO <sub>x</sub> HO	NO.HO	N,O <sub>E</sub> H,O	N,H,O	NHO <sub>3</sub>
nogito	10,110	112081120	11211206	11103
	N	itrato potassico	)	
NO <sub>3</sub> KO	<mark>₦0₃K₂</mark> 0	N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> K <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> K <sub>2</sub> O	NHO,
-			•	•
		itrato argentico		•
NO <sub>3</sub> AgO	NO <sub>s</sub> Ag <sub>2</sub> O	$N_2O_5Ag_2O$	$N_2Ag_2O_6$	NAgO <sub>3</sub>

÷ ľ ŧ

ł

1

ĺ

į

ļ

Nitrato calcico NO <sub>s</sub> CaO NO <sub>s</sub> CaO N <sub>2</sub> O <sub>s</sub> CaO N <sub>2</sub> CaO <sub>s</sub> N <sub>2</sub> CaO <sub>s</sub> Nitrato baritico NO <sub>s</sub> BaO N <sub>0</sub> <sub>s</sub> BaO N <sub>2</sub> O <sub>s</sub> BaO N <sub>2</sub> BaO <sub>s</sub> BaN <sub>2</sub> O <sub>s</sub>						
Nitrato baritico						
NO BaO $NO BaO$ $NO BaO$ $N BaO$ $RaNO$						
righter righter righter righter barre						
Anidride fosforosa (acido fosforoso anidro) $PO_s$ $P_2O_s$ $P_2O_s$ $P_2O_s$ $P_2O_s$						
$PO_{\hat{s}}$ $PO_{\hat{s}}$ $P_{1}O_{\hat{s}}$ $P_{2}O_{\hat{s}}$ $P_{2}O_{\hat{s}}$						
Anidride fosforica (acido fosforico anidro)						
$PO_{s}$ $PO_{s}$ $P_{s}O_{s}$ $P_{s}O_{s}$ $P_{s}O_{s}$						
	•					
Acido fosforoso (fosfito idrico)						
$PO_{3}3HO PO_{3}3HO P_{2}O_{3}3H_{2}O P_{2}H_{6}O_{6} PH_{3}O_{3}$						
Acido fosforico (fosfato idrico)						
$PO_{s}3HO$ $PO_{s}3HO$ $P_{2}O_{s}3H_{2}O$ $P_{2}H_{s}O_{8}$ $PH_{3}O_{4}$						
Acido metafosforico (metafosfato idrico)						
$PO_{s}HO PO_{s}HO P_{2}O_{s}H_{2}O P_{2}H_{2}O_{s} PHO_{s}$						
Acido pirofosforico (pirofosfato idrico)						
$PO_{3}2HO PO_{3}2HO P_{2}O_{5}2H_{2}O P_{2}H_{4}O_{7} P_{2}H_{4}O_{7}$						
Postoto Ariante ación						
Fosfato tripotassico PO <sub>3</sub> 3KO PO <sub>3</sub> 3K <sub>2</sub> O P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3K <sub>2</sub> O P <sub>2</sub> K <sub>6</sub> O <sub>8</sub> PK <sub>8</sub> O <sub>4</sub>						
10 <sup>2</sup> 000 ±0 <sup>2</sup> 01 <sup>3</sup> 0 1 <sup>3</sup> 0 <sup>2</sup> 01 <sup>3</sup> 0 1 <sup>3</sup> 1 <sup>6</sup> 0 <sup>8</sup> 11 <sup>2</sup> 0 <sup>4</sup>						
Fosfato bipotassico						
PO <sub>3</sub> , 2KO, HO PO <sub>5</sub> , 2K <sub>2</sub> O, HO P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 2K <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O P <sub>2</sub> K <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>8</sub> PK <sub>2</sub> HO	),					
	-					
Fosfato monopotassico						
$PO_5, KO, 2HO PO_5, K_2O, 2HO P_2O_5, K_2O, 2H_2O P_2K_2H_4O_8 PKH_2O_8$	),					

FORMULE coi pesi atomici di Gmelin detti equivalenti	BBRZBLIUS B RBGNAULT ici coi simboli coi simboli di alcuni rappresentanti in elementi gli sbarrati atomi		somma del numero di atomi elementari contenuti nelle molecole secondo Berzelius, eliminata l'ipotesi della loro disposizione dualistica	FORMUTE del così detto sistema unitario ossia formule precedenti divise per 2 quando i numeri di tutti gli atomi elementari
		Fosfato calcico		
PO58CaO	PO53CaO	P2053CaO	P2Ca3O8	P2Ca3O8
		· · · · · ·		,

## Fosfato acido calcico

PO5, 2CaO, HO PO5, 2CaO, HO P2O5, 3CaOH2O P2Ca2H2O8 PCaHO4

Nel sistema di Gmelin i pesi atomici non aveano più eguale calore specifico: gli atomi del jodo, del fosforo, dell'arsenico dell'argento, del sodio e del potassio divennero con una capacità calorifica doppia di quella degli altri atomi, essendosi fatti doppii i loro pesi atomici. Inoltre vi erano composti evidentemente isomorfi rappresentati con diverso numero di atomi; così il permanganato e perclorato potassico che nel sistema di Berzelius e Regnault aveano per formule  $Mn_2O_2K_2O$ ,  $Cl_2O_7K_2O$ , nel sistema di Gmelin aveano per formule  $Mn_2O_7KO$ ,  $ClO_7KO$ .

Oltre a ciò, non si rendeva alcuna ragione del perchè i sali di argento e di sodio che erano isomorfi tra loro, non lo erano mai con quelli di calcio, bario, magnesio, ferro, piombo ecc., e del perchè il solfuro argentico al quale nel sistema di Gmelin si dava per formula AgS, fosse isomorfo con quello ramoso, al quale nell'uno e nell'altro sistema si attribuiva la formula  $Cu_{gS}$ .

Queste ragioni tennero fermi alcuni dei chimici adulti, special, mente di quelli che coltivavano chimica inorganica e mineralogiaal sistema dei pesi atomici di Berzelius compito da Regnault.

Enrico Rose che fu a capo di costoro espose tutti gli argomenti favorevoli a quest'ultimo sistema e contrarii a quello di Gmelin in una memoria pubblicata nel 1857 negli Annali di Poggendorff. (Annalen der Physik und Chemie von Poggendorf volume 100 pag. 270).

Ma i seguaci del Gmelin rispondevano sempre ai Berzeliani con quel semplice argomento, di non doversi ammettere atomi più piccoli di quelli che risultano dai fatti chimici, dicevano infatti : «nelle

« vostre formule voi avete sempre H<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub> Br<sub>2</sub> J<sub>2</sub> Fl<sub>2</sub> N<sub>2</sub> P<sub>2</sub> As<sub>2</sub> « Ag, Na, K, o moltipli interi di queste quantità, tanto che volete · esprimere queste coppie di atomi con simboli unici sbarrati; che • cosa vuol dir ciò se non che queste quantità sono i veri atomi · chimici? Perché ammettete voi che queste quantità sono due « atomi riuniti? Perchė rappresentano allo stato gassoso 2 volumi? r ma la ipotesi dell'egual numero di atomi elementari in eguali « volumi gassosi è stata distrutta dalle densità dei vapori del solfo, · dell'arsenico e del fosforo. Per stare fermi alla legge dei calo-» rici specifici ed a quella dell'isomorfismo? Ma trattasi prima « di dimostrare queste leggi e per dimostrarle bisogna partire da-« gli atomi dimostrati dalla chimica, cioè da quelle quantità de-• ali elementi che entrano sempre intere negli atomi composti « (molecole); or voi avete che la quantità di cloro che è nell'a-· tomo composto dell'acido perclorico è la più piccola quantità • di guesto elemento che trovisi nei composti, è dungue un'a-· tomo, mentre che la quantità di manganese dell'acido perman-« ganico è evidentemente due atomi essendovi composti che ne « contengono la metà; ciò addimostra che un atomo di cloro può « essere isomorfo a 2 di manganese e che l'espressione della legge « dell' isomorfismo deve essere modificata. In simil modo deve • essere modificata l'espressione della legge di Petit e Dulong; un « atomo chimico di fosforo o di arsenico, o di jodo, o di argento ecc. « cioè quella quantità che trovasi sempre intera nelle formule dei · composti, ha una capacità calorifica doppia dell'atomo dello zinco, « del ferro, del cadmio ecc. ecc. »

Invero questo ragionamento sarebbe stato solidissimo tutte volte che non si fosse potuto muover dubbio sul fatto asserito che le quantità espresse nel sistema di Berzelius da  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$   $Fl_2$ ,  $N_3$ ,  $P_2$ ,  $As_2$ ,  $K_2$ ,  $Na_2$ ,  $Ag_2$  erano sempre intere nelle molecole dei composti.

Ma era ciò veramente dimostrato nel sistema di Berzelius? No davvero .....

Da ciò che ho detto a pag. 311, 312, facilmente si ricava che egli stesso non l'enunciò come una vera legge; l'aver fatto le formule dei composti sempre con numeri pari di atomi di idrogeno, di alogeni e di azoto ecc. fu piutosto un'abitudine che egli poco a poco prese ed introdusse, per non aver dato alcun valore ai volumi relativi dei composti gassosi, come già dissi a pag. 302, per non aver mai cercato alcun criterio di verificare i pesi degli atomi composti, e sopratutto per gli effetti diretti ed indiretti del pregiudizio dualistico addizionale elettrochimico.

Ŧ

.

12

1

.

Ľ

1

í.

Egli preferì per gli idracidi le formule  $H_2Cl_2$ ,  $H_2Br_2$ ,  $H_2I_2$ , soltanto per indicare le quantità che agivano sopra un atomo di ossido MO,  $M_2O$ , ma non discusse neppure se queste quantità esprimevano due molecole dei composti o una sola; e quali criterii avrebbe egli potuto invocare per risolvere tal quistione, non dando alcun valore ai volumi gassosi relativi dei composti ? Se egli avesse invece accettata la regola, che almeno i composti dello stesso ordine in eguali volumi gassosi contengono egual numero di molecole, allora avrebbe dovuto ammettere negli idracidi metà d'idrogeno che nell'acqua e nell'idrogeno solforato, e perciò, dando a questi ultimi le formule  $H_2O$   $H_2S$ , avrebbe dovuto dare ai primi le formule HCl, HBr HI, e sarebbero così scomparsi in una volta gli atomi doppii dell'idrogeno e dei corpi alogeni.

Applicando la medesima regola sarebbe scomparso quell'equivoco di considerare come unica molecola dell'ammoniaca la quantità espressa da Berzelius con la formula  $N_2H_6 = NH_3$ ; ed ai cloruri arsenioso e fosforoso si sarebbero date la formula AsCl<sub>3</sub> PCl<sub>3</sub> non quelle inutilmente doppie, As<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, P<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> preferite dai seguaci di Berzelius.

Perchè da questi ultimi si scrissero le formule dei cloruri ramoso, potassico, sodico, argentico  $Cu_2Cl_2$ ,  $K_2Cl_2$ ,  $Na_2Cl_2$ ,  $Ag_2Cl_2$ ? Non per altro che per la regola fittasi in capo degli atomi doppii degli alogeni. Se all'acido cloridrico si fosse data la formula HCl, non vi è dubbio che per quei cloruri si sarebbero preferite le formule più semplici CuCl, KCl, NaCl, AgCl.

Le leggi dei calorici specifici dei corpi semplici e dei composti e quella dell'isomorfismo sono egualmente soddisfatte colle une e le altre formule.

Difatto gli argomenti dedotti da questi leggi non danno che i valori relativi dei pesi atomici degli elementi e perciò il rapporto tra il numero di atomi elementari ; essi dicono che quei cloruri contengono per ogni atomo di metallo uno di cloro; dicono altresì che le loro molecole devono tutte contenere egual numero d'atomi componenti, ma lasciano indecisa la quistione se in tutte vi sono 2 atomi elementari (NaCl AgCl ecc.) o 4 (Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Ag<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ecc.) o anche più ; cioè se i pesi delle molecole sono la somma del peso di un atomo di metallo con uno di cloro, o multipli di queste somme. Purchè tutti questi cloruri abbiano formule simili, il loro isomor-

fismo sarà sempre spiegato; purchè si conservi il rapporto tra il numero degli atomi componenti e perciò il valore del peso atomico di ciascuno elemento, la legge di Petit e Dulong è soddisfatta; è soddisfatta altresì la legge di Neumann, purchè ciò che si fa per l'un cloruro si faccia per l'altro, cioè si scelgano per tutte o le formule più semplici, o le doppie, o le triple ecc. Difatto così si conserveranno sempre costanti i rapporti trai pesi degli atomi composti (molecole) l'uno coll'altro, e però i prodotti di tali pesi pei calorici specifici daranno sempre prodotti eguali. Parimenti con l'isomorfismo ed i calcrici specifici degli elementi e dei composti non si può decidere p. e. se il perclorato ed il permanganato potassici abbiano per formule  $Cl_2O_7K_2O = Cl_2K_2O_3$ ,  $Mn_2O_7K_2O = Mn_2K_2O_3$  o le metà cioè ClKO, MnKO, se i nitrati potassico, sodico, argento debbano avere formule  $N_2O_5K_2O=N_4K_2O_6$ ,  $N_2O_5Na_2O=N_2Na_2O_6$ ,  $N_2O_5Ag_2O=$ N<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, o le metà NKO<sub>3</sub>, NNaO<sub>3</sub>, NAgO<sub>3</sub>, se gli arseniati ed i fosfati potassici, sodici, argentici abbiano per formule  $As_{0}, 2K_{0}, H_{0} =$  $As_2K_4H_2O_8$ ,  $P_2O_5$ ,  $2K_2O_5H_2O=P_2K_4H_2O_8$ ,  $As_2O_52K_2O_5H_2O=Na_2K_4H_2O_8$ ,  $P_{2}O_{5} 2Na_{2}O_{4}O_{2} = P_{2}Na_{4}H_{2}O_{8}$ ,  $As_{2}O_{5}3K_{2}O = As_{2}K_{6}O_{8}P_{2}O_{5}3K_{2}O =$  $P_2K_6O$ ,  $As_2O_53Na_2O = As_2Na_6O_8$ ,  $P_2O_5$ ,  $3Na_2O = P_2Na_6O$ ,  $As_2O_5$ ,  $3Ag_2O$ =As<sub>2</sub>Ag<sub>6</sub>O<sub>8</sub> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 3Ag<sub>2</sub>O = P<sub>2</sub>Ag<sub>6</sub>O<sub>8</sub>, o quelle metà AsK<sub>2</sub>HO<sub>3</sub>, PK<sub>2</sub>HO<sub>4</sub> AsNa<sub>2</sub>HO<sub>4</sub>, PNa<sub>2</sub>HO<sub>4</sub>, AsK<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PK<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, AsNa<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PNa<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, AsAg<sub>3</sub>O PAg<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; purchè adottando o sempre le più semplici o sempre le doppie formule si conservino inalterati i pesi degli atomi, elementari, è egualmente soddisfatta la condizione che i composti isomorfi contengono egual numero di atomi, ed i pesi molecolari dei composti analoghi formati di egual numero di atomi, moltiplicati pei rispettivi calorici specifici danno sempre prodotti guasi eguali tra loro, essendo i pesi molecolari o tutti divisi o tutti moltiplicati per lo stesso numero. La ragione per cui in tutti gli ossisali di potassio, sodio, argento litio ed anche in quelli mercuriosi e ramosi ed in quelli dell'idrogeno (cioè acidi comuni) comparivano sempre 2 atomi di metallo o d'idrogeno o multipli interi di 2 (4,6,8), ed in tutti i sali degli acidi del cloro, del bromo, del jodo, dell'azoto, del fosforo e dell'arsenico 2 atomi di tali elementi, o moltipli di 2, e percui si inventarono gli atomi doppi, cioè le coppie di atomi di questi elementi che erano sempre intere nei composti indicate coi simboli sbarrati  $H = H_z$   $G = Cl_2$   $Br = Br_2$   $P = P_3$   $N = N_2$  ecc. ecc. altra non fu che il pregiudizio che un'atomo di acido anidro combinandosi con uno o più atomi di acqua o di altro ossido metallico, formasse unico atomo di sale; nel gnale atomo composto di

2º ordine erano conteuuti interi gli atomi composti di primo ordine, cioè quelli dell'acido anidro e della base attirati dagli stati elettrici contrari, in modo simile che gli elementi nei composti di primo ordine; fu insomma l'opinione, o ipotesi che voglia dirsi, del dualismo additivo elettrochimico. Ma cotesta opinione altra cosa non era che un pregiudizio tanto dentro confitto nella mente di Berzelius, che egli fu profondamente colpito e spaventato quando ne udì porre in dubbio la solidità. Nè egli nè i suoi seguaci tentarono mai una prova di questo domma; poichè avendo osservato i fatti chimici sempre a traverso il prisma di questo pregiudizio, descrittili e denominatili colla ferma fede in esso, parve loro che era un fatto primitivo che si manifestava tanto evidentemente e direttamente quanto le stesse reazioni chimiche.

t

İ

Ē

Þ

ŀ

1

Ł

l

)

ł

ł

Eppure nulla vi era di più arbitrario che il dire per es. che quando una molecola (uso per ora indifferentemente la parola molecola o atomo composto) di acido nitrico anidro  $N_2O_5$  agisce su di una molecola di acqua  $H_2O$ , si forma una sola molecola di composto  $N_2O_5H_2O=N_2H_2O_6$ . L'esperienza dimostra che colle due sostanze se ne fa unica, ma nulla dice se in ogni molecola di quest'ultima vi sia la somma degli atomi esistenti nelle due molecole reagenti, e invece la metà di questa somma. Lo stesso dicasi nel caso simile di tutti gli altri acidi anidri con 2 atomi di radicale (uso la parola radicale nel senso di Berzelius) e perciò generalmente quando la somma del numero di atomi elementari, dell'acido anidro e della base sono divisibili por 2. Il potersi fare la reazione inversa, cioè il potersi riottenere l'acido anidro e la base, nulla dice nè prò nè contro della formula semplice o della doppia,

Per decidere se i numeri di atomi elementari contenuti nella molecole (atomi composti) degli acidi (sali d'idrogeno) nitroso e nitrico, ipocloroso, cloroso, clorico, perclorico, fosforoso, fosforico ed arsenico sieno quelli espressi dalle formule  $N_2H_2O_4$ ,  $N_2H_2O_6$ ,  $Cl_2H_2O_2$ ,  $Cl_2H_2O_4$ ,  $Cl_2H_2O_6$ ,  $Cl_2H_2O_8$ ,  $P_2H_6O_6$ ,  $P_2H_6O_8$ ,  $As_2H_6O_8$  e invece le metà cioè quelli espressi dalle furmule NHO<sub>2</sub> NHO<sub>3</sub>, ClHO, ClHO<sub>2</sub>, ClHO<sub>3</sub>, ClHO<sub>4</sub>, PH<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, AsH<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, non vi èltro mezzo che determinare i pesi di queste molecole, riferiti alla stessa unità a cui sono riferiti i pesi degli atomi elementari. Quando da questa determinazione fosse risultato che il peso p. e. della molecola dell'acido nitrico era eguale alla somma dei pesi del numero di atomi indicati dalla formula  $N_2H_2O_6$ ; allora soltanto si sarebbe potuto dire che nella molecola dell'acido (sale d'idrogeno) era la somma degli atomi elementari dell'acido anidro e dell'acqua, e si sarebbe potuto anche congetturare che le molecole dell'acido anidro e dell'acqua erano i componenti immediati del sale d'idrogeno, comunemente chiamato acido, ed il sistema dualistico addizionale avrebbe avuto un fondamento ed una grande probabilità. Ma nel sistema di Berzelius non vi era alcun criterio per determinare direttamente o verificare i pesi degli atomi composti (molecole).

Nell'aver successivamente trovato ed applicato questi criterii sta il nuovo indirizzo preso dalla chimica da Gerhardt e Laurent in poi. I primi passi fatti in guesta via condussero subito alla dimostrazione che una molecola di molti acidi anidri combinandosi con una molecola di acqua non ne fa una sola di composto, sale d'idrogeno, ma due, in ognuna delle quali va un solo degli atomi dell'idrogeno dell'acqua, metà della somma degli atomi di ossigeno dell'acido anidro e dell'acqua, e metà degli altri elementi contenuti nella molecola dell'acido anidro. Fu così ben tosto rovesciato dalle fondamenta il dualismo addizionale del chimico svedese, e per gli acidi sopra indicati e per quelli simili furono prescelte le formule più semplici NHO<sub>2</sub>, NHO<sub>3</sub>, CIHO, CIHO<sub>2</sub>, CIHO<sub>3</sub>, CIHO<sub>4</sub>, PH<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, PH<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, AsH<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ecc. ecc., essendo però rimaste inalterate le formule grezze, cioè guelle esprimenti soltanto il numero di atomi elementari, dell'acido solforico (solfato idrico) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=SO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O e dei solfati in generale, dei solfiti, dei seleniati, seleniti, tellurati, telluriti, cromati, manganati, ossalati, carbonati ed altri sali analoghi.

I sali d'idrogeno contenenti tutti e due gli atomi di questo elemento della molecola dell'acqua furon detti acidi bibasici, fu dimostrato avere una somma di caratteri chimici diversi dai monobasici, cioè da quelli contenenti un sol atomo d'idrogeno,  $NHO_3$ , ClHO ecc. Fu inoltre confermata l'esistenza degli acidi tribasici,  $PH_sO_4$ ,  $AsH_3O_4$ , furono rettificate le formule che il dualismo aveva loro attribuito, preveduta la esistenza di acidi quadribasici ecc., e fu in generale chiarito il concetto degli acidi polibasici.

Col progresso della scienza si sono venuto accrescendo sempre più le prove dirette ed indirette in favore di questo sistema di formule fondato principalmente sulla determinazione dei pesi delle molecole, al quale per contrapposto al dualismo Berzeliano fu dato il nome di unitario. In questo sistema fu altresì dimostrato che mentre doveano essere conservate le formule H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S come esprimente i pesi delle molecole dell'acqua e dell'idrogeno solforato, quelle degli idracidi doveano essere HCl, HBr, HJ, HFl, quelle dell'ammo-

niaca, dell'idrogeno fosforato, dell'idrogeno arsenicale NH3, PH3. AsH3, quelle del cloruro fosforoso e del cloruro arsenioso PCl<sub>3</sub>, ArCl<sub>3</sub>, e non le formule doppie arbitrariamente impiegate dai seguaci di Berzelius. Caduto dunque il pregiudizio del dualismo addizionale, i pesi atomici degli elementi adottati da Berzelius e Regnault e difesi da Rose convennero mirabilmente ad esprimere la composizione ed i pesi delle molecole dei composti; e le formule ad esse attribuite riescirono non solo d'accordo coi nuovi criterii introdotti per verificare i pesi molecolari, ma soddisfecero alla legge dei calorici specifici dei corpi composti ed a quella dell'isomorfismo, non solo tanto quanto le formule di Berzelnus ma ancor meglio; cadde quella regola che gli atomi dell'idrogeno, dei corpi alogeni e dell'azoto fosforo ed arsenico, del sodio potassio litio ed argento non entravano mai isolati nei composti ma per coppie, cioè sempre in numeri pari; cessò la convenienza di esprimere queste coppie di atomi coi simboli unici sbarrati e così venne meno la ragione per cui il Gmelin avea raddoppiato i pesi atomici di questi elementi.

Ho avuto dunque ragione di affermare a pag. 313 che i pesi atomici degli elementi scelti da Berzelius e Regnault, i quali soddisfano nell'insieme le leggi dei calorici specifici e dell'isomorfismo, sconcordano col dualismo additivo, cioè coi pesi degli atomi composti (molecole) dedotti da tale ipotesi, e sono soltanto conciliabili col sistema unitario, oggi seguito dalla maggioranza. Ma i chimici non si accorsero di ciò che dopo lungo e tortuoso cammino.

Sulle prime, come ho già detto, dallo stesso dualismo di Berzelius farono condotti ad abbandonare i suoi pesi atomici elementari, e a preferire quelli di Gmelin cioè a ritornare a quelli di Wollaston e di Prout; si compiacquero che in tal sistema i pesi atomici dei corpi alogeni divenivano equivalenti a quelli dell'ossigeno e solfo, e perciò le formule dei cloruri, bromuri ecc. simili a quelle degli ossidi e solfuri corrispondenti, e molte reazioni assai più semplicemente espresse, come la trasformazione dei solfati e dei clorati in solfuri e cloruri, e viceversa; tornarono in vita la denominazione di equivalenti usata da Wolhaston, credendo di essersi così liberati da ogni ipotesi nel formulare i composti; riguardarono come fatti accessorii alla chimica quelli dell'isomorfismo, e quelli dei calorici specifici allo stato solido, e dei volumi relativi e densità allo stato gassoso dei corpi semplici e dei composti, e come tali soltanto li indicarono insieme agli altri caratteri, annoverando tra le leggi empiriche, che gli equivalenti (pesi

atomici di Prout e Gmelin) dei corpi semplici moltiplicati pei ripettivi calorici specifici danno il più delle volte, prodotti o eguali o multipli semplici l'uno dell'altro, e che pesi proporzionali agli equivalenti tanto dei corpi semplici, che dei composti oocupano allo stato gassoso in eguali condizioni o volumi eguali o multipli semplici (2,3.4) del volume occupato dall'equivalente dell'ossigeno Seguendo le orme di Prout, come ho già indicato a pagina 313 fecero la tavola dei volumi equivalenti o volumi degli atomi, ponendo a fianco alla rinfusa corpi semplici e composti.

Voglio qui scegliere alcuni pochi esempii tratti dalla chimica inorganica di questi volumi equivalenti o atomici.

N OME DEI CORPI SEMPLICI E Composti	SIMBOLI degli atomi ;0 equivalenti o formule delle molecole o equivalenti composti	PESI DEGLI e mole dett equival sempli e compo O=100	cole i enti ci	DENSITA' gassose riferite a quelle dell' idrogeno per unità	VOLUMI degli equiva- lenti o degli atomi e molecole
Ossigeno	0	100	8	16	1
Idrogeno	Ħ	12,5	1	1	2
Cloro	Cl	443,75	35,	35,5	2
Bromo	Br	<b>10</b> 00	80	80	2
Jodo	. J	1587,5	127	127	2
Azoto	Ν	175	14	14	2
Solfo	S	200	16	<b>32</b> (1)	<b>i</b> (i)
Fosforo	Р	887,5	31	62	1
Arsenico	As	937,5	75	150	1
Mercurio	Slg	1250,5	100	100	2
Zinco	Zn	<b>408,5</b> 0	32,6	32,6	2
Cadmio	Cd	700	56	36	2
Acqua	HO	112,5	9	9	2
Idrogeno solforato	HS	212,5	17	17	2
Acido cloridrico	HCl	456,25	36,5	18,25	4
Acido bromidrico	HBr	1012,5	81	40,5	4
Acido jodidrico	HI۲	1600,0	128	64	4
Ammoniaca	NH <sub>8</sub>	212,50	17	8,50	4

(1) Si intende prendere la densità del vapore di solfo determinata da Bineu e Deville verso  $1000^{\circ}$  quella determinata da Dumas a circa  $500^{\circ}$  essendo tripla di questa darebbe per volume atomico la frazione 1/3.

NOME DEI CORPI SEMPLICI E COMPOSTI	SIMBOLI degli atomi o equivalenti o formule delle molecole o equivalenti composti	PESI DEGLI e molec detti equivale semplic e compos 0=100	cole enti ci	DENSITA gassose riferite a quelle dell' idrogeno per unità	volumi degli equiva- lenti o degli atomi e molecole
Idrogeno fosforato	PH <sub>3</sub>	425,0	34	17	4
Cloruro fosforoso	PCl <sub>3</sub>	1718,25	137,5	68,75	4
Cloruro arsenioso	AsCl <sub>3</sub>	2268,75	181,5	90,75	4
Anidride ipoclorosa (acido ipocloroso anidro	) ClO	543,75	43,5	43,50	2
Anidride solforica (acido solforico anidro)	$SO_3$	500	40	<b>4</b> 0	2
Anidride carbonico (gas acido carbonico) Cloruro mercurioso calor	CO <sub>2</sub>	275	22	<b>22</b>	<b>2</b> .
lano Cloruro mercurico subl	Hg <sub>2</sub> Cl	2943,75	235,5	117,75 (	1)4
mato		1694,25	AOK K	135,5	2
	-				-
Ossido di carbonio	CO	175	14	14	2
Ossicloruro di fosforo		1918,75			4
Solfuro di carbonio	CS,	475	38	38	2
Percloruro di ferro	Fe <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	2031,25	162,5	162,5	2

11

I volumi degli atomi o equivalenti composti si dedussero con varie forme di calcolo, sia comparando i volumi gassosi e i loro pesi relativi al volume o al peso del composto, ed attribuendo perciò un volume allo stato gassoso all'equivalente di quei corpi che, come il carbonio, non si erano ottenuti in tale stato; sia comparando direttamente le densità gassose coi corrispondenti pesi molecolari. Non è qui luogo di esporre come la scelta dell'una o dell'altra forma di calcolo da un lato era determinata dalle idee teoretiche che prevalevano sulla causa dei rapporti semplici trai volumi, e dall'altro influì a mantenere o a modificare queste idee.

Non so se riescirà qui superfluo notare che i volumi relativi, come i pesi, degli atomi composti, erano eguali nel sistema di Gmelin ed in quello di Berzelius, e che soltanto erano varii i volumi, come i pesi, degli atomi elementari.

(1) Non vi è alcuna prova per ammettere che il colomelano in vapore sia scomposto in mercurio e sublimato, come si è supposto, per certe idee preconcette.

85

Il Dumas il quale si era mosso a studiare le densità allo stato gassoso col disegno di verificare la teoria di Avogadro ed Ampère, cioè dell'egual numero di molecole (atomi fisici atomi composti) in eguali volumi dei fluidi aeriformi sotto eguali condizioni., ed avea già piantato fecondi germi per lo sviluppo avvenire di tale teoria, conciliando il corollario che se ne ricavava della divisibilità delle molecole di alcuni elementi colla teoria atomica per mezzo della proposta della distinzione tra atomi fisici (molecole) ed atomi chimici dei corpi elementari e coll'applicazione di tale distinzione all'idrogeno, ai corpi alogeni, all'ossigeno, all'azoto ecc. ecc.; non ostante che dopo alcuni tentativi avesse dovuto abbandonare l'impresa costretto, come mostrerò in seguito, dalle difficoltà dello stato della scienza che non potè superare; pure introdusse ed accreditò la considerazione delle densità e dei volumi dei corpi allo stato acriforme, almeno come mezzo sussidiario di verificare i pesi degli atomi composti (molecole o equivalenti) e scegliere tra varii di tali pesi quando erano egualmente probabili per le considerazioni chimiche. Egli notò che col sistema allora in vigore i pesi degli atomi composti soleano corrispondere a 2 o a 4 volumi allo stato gassoso, preso come unità il volume dell'atomo dell'ossigeno, e che la più gran parte delle formule di sostanze che corrispondevano a 1, 3, 5, ecc. volumi poteano essere modificate in modo che corrispondessero a 2 o 4; e ciò facendo si interpetravano meglio e con equazioni più semplici le trasformazioni; fu questa la ragione per cui egli preferì nelle prime sue memorie a cui allusi a pagina 228 per il fluoruro e cloruro di silicio le formule SiFl, SiCl, (con gli atomi di Berzelius) SiFl, SiCl, con quelli di Gmelin, le quali assegnavano ai composti di silicio pesi molecolari corrispondenti a 2 volumi, cioè un volume metà del cloro contenutovi.

Questa regola si verificò ed applicò sopratutto nella chimica organica contro l'avviso e colla viva opposizione di Berzelius, il quale pareva avesse presentito che la considerazione dei volumi gassosi dei composti era un germe di dissoluzione introdottosi nel sistema di formule fondato sul dualismo additivo.

Il Liebig traendo profitto dai lavori di Graham sugli acidi fosforici mostrava che anche molti acidi organici doveano essere considerati come acidi polibasici (bi o tri) e perciò doveano essere moltiplicate per 2 o per 3 le formule che erano state fondate considerandoli come monobasici. Ciò sparse il dubbio sulle formule attribuite ai più comuni acidi, turbò quella piena fiducia colla quale i chimici riposavano su tali formule, e cominciò a porre in rilievo la confusione che era nella scienza tra le denominazioni di equivalenti, atomi, molecole.

Il Gerhardt immediatamente estese, ampliò e chiarì la nozione di acidi polibasici trovando nuovi criterii per caratterizzarli, ed applicando questi criterii a molti altri acidi, che erano stati a torto considerati come monobasici ed aveano invece i caratteri di bibasici. Questi acidi erano precisamente quelli i cui sali di etile, metile (eteri composti) (non potendo determinarsi le densità gassose di tali acidi di liberi, sali d'idrogeno,) aveano formule corrispondenti a 2 volumi; raddoppiando i pesi delle molecole, degli acidi e perciò anche dei loro eteri composti questi diventavano corrispondenti a 4 volumi gassosi, come la più gran parte delle sostanze organiche.

Venne allora spontaneo il pensiero di modificare i pesi delle molecole *(atomi composti)* in modo che tutti corrispondessero a volumi eguali cioè a 4, prendendo per unità l'atomo dell'ossigeno allora ammesso.

Rimasero inalterati i pesi molecolari degli acidi cloridrico, bromidrico, jodidrico, dell'ammoniaca, idrogeno fosforato, idrogeno arsenicale, cloruro arsenioso, cloruro fosforoso, ecc, indicati, usando i valori dei pesi atomici di Gmelin allora in voga, colle formule HCl, HBr, JH, NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>, AsCl<sub>3</sub>, PCl<sub>3</sub>, poiché corrispondevano a 4 volumi, si dovettero invece raddoppiare i pesi molecolari e per ciò le formule dell'acqua, idrogeno solforato, degli acidi anidri solforoso, solforico, carbonico, ipocloroso, dell'ossido di carbonio, le quali corrispondevano a 2 volumi; divennero dunque, (sempre coi pesi atomici di Gmelin) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

In appoggio di questi pesi molecolari corrispondenti a volumi eguali Gerhardt invocava il fatto che queste erano le quantità che comparivano nelle equazioni chimiche esprimenti le trasformazioni.

Egli notò subito che in questo sistema di formule così riformato, mentre che compariva spesso un sol atomo o numero impari di atomi di idrogeno, di cloro, bromo, jodo, azoto, arsenico, fosforo, non compariva mai un sol atomo o numero impari di atomi di ossigeno, solfo, carbonio..., invece le quantità di questi elementi contenute nelle molecole erano sempre  $O_2$ ,  $S_2$ ,  $C_2$ , o multiple intere di queste, cioè  $O_4$ ,  $O_6$  ecc.  $C_4$ ,  $C_6$  ecc.

Applicando allora e migliorando la definizione di atomo chimico

già data da Gmelin cioè atomo è la più piccola quantità di un elemento contenuto sempre intero nelle molecole dei suoi composti, confidando che le sue formule corrispondenti a volumi eguali esprimevano davvero i pesi molecolari relativi, e però le relative quantità degli elementi contenute in tali molecole, egli disse : mentre che i valori attribuiti nel sistema di Gmelin ai pesi atomici dell'idrogeno, del cloro, bromo, jodo, dell'azoto, fosforo, arsenico, sono esatti, quelli attribuiti ai pesi atomici dell'ossigeno, solfo, carbonio sono metà dei veri e perciò conservando intatti i primi devono raddoppiarsi i secondi, cioè devono considerarsi come unici atomi, come quantità indivisibili, quelle espresse con  $O_2$   $C_2$   $S_4$ . Si tornava così per questi due gruppi di elementi ai pesi atomici relativi di Berzelius; poichè è lo stesso raddoppiare i secondi conservando intatti i primi, o conservare intatti quelli e dividere per 2 questi ultimi.

È facile avvedersi che avendo ridotto a 4 i volumi delle molecole dei composti allo stato di vapore, l'unità di tali volumi era quello della quantità di ossigeno espressa da O cioè da metà del vero atomo. Prendendo dunque per unità il volume dell'intero atomo espresso da  $O_2$  coi valori dei simboli di Gmelin, i volumi dei composti divenivano 2. Partendo dunque dalle formule di Berzelius, nelle quali i valori relativi dei pesi atomici elementari dei metalloidi indicati dai corrispondenti simboli erana precisamente quelli a cui era stato ricondotto il Gerhardt si poteano direttamente, ottenere le formule di questo ultimo, dividendo per 2 quelle di Berzelius che corrispondevano a 4 volumi, cioè riducendole tutte a 2 volumi, al volume doppio occupato dall'atomo dell'ossigeno.

Così lasciando intatte le formule dell'acqua  $H_2O$ , idrogeno solforato  $H_2S$ , degli acidi anidri solforico  $SO_3$ , solforoso  $SO_3$ , carbonico  $CO_2$ , cloroso  $Cl_2O$  e simili corrispondenti a 2 volumi bisognava dividere per 2 quelle corrispondenti a 4 volumi degli idracidi cloridrico  $H_2Cl_2$ , bromidrico  $H_2Br_2$ , jodidrico  $H_2I_2$ , dell'ammoniaca  $N_2H_6$ , dell' idrogeno fosforato  $P_2H_6$  dell'arsenicale  $As_2H_6$  ed antimoniale  $Sb_2H_6$ , dei cloruri fosforoso  $P_2Cl_6$  ed arsenioso  $As_2Cl_6$ . degli acidi organici monobasici, in generale degli acidi monobasici inorganici (appoggiandosi ai volumi gassosi relativi degli eteri composti o alle analogie quando la densità gassosa dei sali d'idrogeno non potea determinarsi).

L'essere sempre pari il numero di atomi di ciascun elemento esistente nelle formule Berzeliane corrispondenti a 4 volumi, incoraggiava questa riduzione. Da questa modifica nelle formule ossia nei pesi molecolari risultarono quelle conseguenze che ho sopra cennato, cioè che negli acidi monobasici e nei loro sali di etile, metile *(eteri composti)*, non esisteva l'intera molecola dell'acido anidro e l'intera molecola dell'acqua o dell'ossido di etile o metile, ma la metà della somma degli elementi esistenti in tali molecole, dalla cui combinazione potea l'acido o l'etere composto risultare; che nella molecola dell'alcool non esisteva l'intera molecola dell'etere e l'intera molecola dell'acqua ma la metà della somma degli elementi di tali molecole.

ł

t

1

1

ł

ł

ł

Queste conseguenze dedotte dal comparamento delle formule rettificate erano subito pienamente confermate dai mirabili lavori di Williamson sugli eteri, da quelli dello stesso Gerhardt sulle anidridi degli acidi monobasici, e da quelli sugli acetoni misti e sui radicali misti ecc. ecc.

Si accrebbe dunque la fiducia nella regola che i pesi molecolari dei composti sono proporzionali alle loro densità allo stato gassoso, cioè che volumi eguali di gas in eguali condizioni contengono egual numero di molecole, ossia le diverse molecole o numero eguale di esse occupano eguali volumi, 2 o 4, secondo l'unità che si sceglie.

Il Gerhardt così ricondotto, quasi alla sua insaputa, sulla via di Avogadro o di Ampère, nella quale il Dumas avea fatto alcuni passi, riprese l'idea accennata da Dumas e meglio sviluppata da Bineau e sopratutto da Gaudin che le molecole degli elementi fossero cosa diversa dai loro atomi, cioè che le prime potessero contenere due o più dei secondi e che alle prime non ai secondi dovesse applicarsi la regola dell'egual numero in eguali volumi gassosi, ossia degli eguali volumi di egual numero, o come dicevasi di ciascuna. Era ciò come ho g ià accennato a pag. 301 un completo distacco dalle vedute di Berzelius, ed era del resto consonante all'insieme delle nuove idee : Difatto avendo cessato di ammettere che le molecole dei composti binarii di primo ordine si soprapponessero intatte per formare i composti di secondo ordine. non vi era più ragione di credere che nei composti di primo ordine fossero contenute intatte le molecole degli elementi. Il Gerhadt dunque ammise che le molecole dell'idrogeno, del cloro, bromo, jodo, azoto e dell'ossigeno contenessero due atomi. A ciò invero egli arrivava per la stessa via per cui era giunto alla rettifica delle formule dei composti. Infatti usando i valori dei simboli di Gmelin (gli equivalenti), egli disse le molecole di tali corpi semplici occu-

pano anche 4 volumi, perciò i pesi delle molecole dell'idrogeno, cloro, bromo, jodo sono rappresentati dalle formule  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $J_2$ , corrispondendo H, Cl, Br, J a 2 volumi, ed il peso della molecole dell'ossigeno è rappresentato da  $O_4$ , corrispondendo O ad 1 volume cioè essendo l'unità dei volumi; ma siccome il peso atomico dell'osgeno deve essere raddoppiato, così  $O_4$  (coi valori dati ad O da Gmelin) rappresenta due atomi e sarà espresso da  $O_2$ , raddoppiando il valore di O. Come si vede dunque l'unità dei 4 volumi era il volume del quarto della molecola dell'ossigeno, ossia del mezzo atomo.

Partendo invece dalle formule di Berzelius e Regnault nelle quali i valori dei simboli non doveano essere mutati ed i pesi delle molecole erano rappresentati da 2 volumi; siccome i simboli H, Ch, Br, I, O corrispondevano tutti ad un volume, così le molecole degli indicati corpi semplici erano direttamente espresse dalle formule  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$   $I_2$ ,  $O_2$ .

Dire le molecole occupano tutte 2 volumi, quando l'unità è il volume di mezza molecola (valore di O usando i numeri ma non le idee di Berzelius) è certamente lo stesso che dire occupano 4 volumi, quando l'unità è il quarto della molecola (valore di O nel sistema di Gmelin). Sarebbe forse stato più semplice sin d'allora prendere per unità dei volumi quello di una intera molecola di ossigeno, ed allora tutte le molecole avrebbero corrisposto ad un volume: se poi si fosse ad ogni costo voluto indicare anche il volume degli atomi dell'idrogeno, dell'ossigeno ecc. si sarebbe potuto dire che era  $\frac{1}{2}$ , essendo l'atomo  $\frac{1}{2}$  della molecola.

Questa riflessione mi vien qui suggerita dalla memoria delle difficoltà che gli studenti di chimica incontravano ed incontrano a capire il valore di questi numeri-detti volumi degli atomi, delle molecole o degli equivalenti.

Da ciò che ho esposto parrebbe che il Gerhardt avesse dovuto essere o diventare convinto della verità della teoria di Avogadro e di Ampère ed accettarne tutte le conseguenze.

Eppure egli la rinnegò al primo ostacolo che incontrò nell'applicarla, proclamando che non tutte le molecole occupano egual volume « Desterà forse meraviglia (soggiunse subito egli stesso) « vedere sostenere tale tesi a me che ho raccomandato, e racco-« mando ancora tutti i giorni di seguire in chimica organica una « notazione regolare rappresentando tutti i corpi volatili callo stesso « numero di volumi, o due, quattro. I chimici che scorgono in ciò « due affermazioni contradittorie dimenticano che io non ho mai

ş

ł

annunziato il principio precedente come una verità molecolare, ma come una condizione da adempiere per giungere alla
conseguenza di certe leggi o certe relazioni che una notazione
arbitraria, o acconcia soltanto per alcuni casi speciali, lascerebbe efuggire all'attenzione dell'osservatore >.

(Sulla basicità degli acidi-Ch. Gerhardt-Comptes rendus des travaux de chimie-anno 1851 p. 147).

Le cagioni che lo fecere così deviare dalla teoria di Avogadro e di Ampère, a cui pareva essere stato ricondotto dello sviluppo stesso della scienza, furono da un lato i resultati sperimentali sulle densità dei vapori dell'acido solforico H,SO,, del percloruro di fosforo PCl<sub>5</sub>, e dei sali ammonici HClNH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SNH<sub>3</sub>, CNHNH<sub>3</sub>,  $CO_{2}$  (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, le quali conducevano alla conclusione che in un volume di questi composti allo stato gassoso evvi la metà di molecole che in un egual volume di acido cloridrico HCl, ammoniaca NH<sub>av</sub> acqua H<sub>2</sub>O, cioè che le molecole dei primi occupano un volume doppio di quello delle seconde; dall'altro lato alcune ipotesi, suggerite o divise da Laurent, sulla simile costituzione delle molecole di tutti i corpi semplici l'una coll'altra, e delle molecole degli ossidi basici dei diversi metalli. Come il Berzelius aveva per lungo tempo ammesso dovere avere tutte le basi energiche la formula RO, così il Gerhardt all'opposto ammise dover tutte avere una formula simile all'acqua, cioè R,O, i loro cloruri corrispondenti formule simili all'acido cloridrico cioè RCl, e le molecole dei metalli liberi, come forse quelle di tutti i corpi semplici, costituzione simile a quella dell'idrogeno, cioè essere tutte fatte da 2 atomi.

Perciò gli ossidi di mercurio i loro cloruri ed il mercurio libero ebbero dal Gerhardt per formule  $Hg_2O$ ,  $Hg_4O$ , HgCl,  $Hg_2$ ,  $Hg_2$ ; e non pare che egli si sia neppure accorto che le densità di vapore dei due cloruri di mercurio mostravano che le formule scelte corrispondevano a volumi diversi,  $Hg_2Cl$ , a due volumi come HCl,  $H_2O$ , ecc. e HgCl ad un solo.

Inoltre i pesi atomici attribuiti in tal sistema a tutti gli altri metalli, furchè il potassio, sodio, litio, argento, e le formule perciò assegnate ai loro ossidi ed ai loro sali erano tanto quanto quelli del Gmelin, in flagrante contradizione colle leggi dei calorici specifici e coll'insieme dei fatti d'isomorfismo. Difatti avendo dovuto fare tutti gli ossidi basici  $R_2O$  cioè, pesi atomici dei metali metà di quelli di Berzelius, questi pesi atomici moltiplicati pei calorici specifici davano prodotti metà di quelli dati dal solfo, dal jodo, e dal bromo, dall'arsenico, dal fosforo, salvo i pesi atomici dei metalli alcalini e dell'argento che coincidevano con quelli di Regnault; avendo fatto l'ossido ferroso  $Fc_2O$ , l'ossido ferrico divenne  $Fe_4O_3$ , l'ossido cromico  $Cr_4O_3$ , l'anidride cromica  $Cr_2O_3$ , il cromato potassico  $Cr_2K_2O_4$ , il manganato  $Mn_2K_2O_4$ , il permanganato  $Mn_2KO_4$  mentre che il solfato isomorfo al manganato e cromato era  $SK_2O_4$  ed il perclorato isomorfo al permanganato  $ClKO_4$ .

L'inconseguenza del Gerhardt di non seguire nella chimica dei metalli la regola dell'eguaglianza di volume delle molecole che avea condotto a risultati così fecondi nella chimica del carbonio ed in quella degli altri metalli, la discordanza di cui non pare si sia neppure accorto, dei pesi atomici da lui scelti pei metalli e dei pesi e del numero di atomi elementari attribuiti ai loro composti coll'insieme dei fatti di isomorfismo, e di quelli dei calorici specifici, tanto concordanti tra loro, mi aveano fortemente colpito, e mi obbligarono per molto tempo a sospendere l'adottamento del sistema unitario nell' insegnamento della chimica inorganica, sinchè non riescii a trovare il bandolo di tale matassa.

Avendo preso ad esaminare la genesi e lo sviluppo dell'ammirevole e feconda riforma di Gerhardt, io mi accorsi che le formule riguardanti i composti metallici da lui introdotte, le quali urtavano nello stesso tempo contro la regola dei volumi eguali delle molecole allo stato gassoso, e contro le leggi dell'isomorfismo e dei calorici specifici, non erano fondate che sopra una ipotesi tanto gratuita, quanto quella antica di Berzelitis intorno alla costituzione atomica simile di tutte le basi energiche, e non aveano inoltre nessun legame coll'insieme delle sue idee colla rettifica da lui fatta alle formule dei composti dei metalloidi, e specialmente a quelli del carbonio dell'idrogeno e deil'ossigeno.

• Facciamodunque, io dissi, nelle formule dei composti metallici del Gerhardt, ciò che egli fece nelle formole della chimica organica prima di lui usate, cioè riduciamole a volumi eguali, a quelli degli altri composti il mercurio libero i due suoi cloruri *coi valori dei simboli da lui adoperati*, così divengono Hg<sub>2</sub>, Hg<sub>2</sub>Cl, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; non mostra ciò che la quantità indicata da Hg<sub>2</sub> è unico atomo, cioè la più piccola quantità di mercurio csistente nelle molecole? Ciò fu confermato dai composti del mercurio coi radicali alcoolici e condusse alla conclusione che l'atomo del mercurio era precisamente quello che era stato scelto da Berzelins e Regnault corrispondente alla legge di Petit e Dulong, tanto nello stato solido che nel liquido ; e che la molecola del mercurio era fatta da un sol atomo a differenza di quelle dell'idrogeno, ossigeno, cloro ecc, fatte da 2 atomi, e di quelle del fosforo e dell'arsenico fatte di 4 atomi. A questa medesima conseguenza era già venuto direttamente il Gaudin sin dal 1833, applicando la teoria di Avogadro e di Ampère e la distinzione di atomo e molecola da lui nettamente stabilita (1). La densità di vapore dei composti dello zinco mi dimostrava inoltre che l'atomo di zinco è la quantità che si combina a 2 atomi di cloro, cioè doppio di quello ammesso dal Gerhardt, eguale a quello di Berzelius e Regnault.

Così riunendo e discutendo questi ed altri fatti conosciuti allora sulle densità dei vapori dei composti metallici verso il 1858 io venni a quelle conclusioni che ho sopra già indicato: cioè che bisognava raddoppiare i pesi atomici attribuiti da Gerhardt ai metalli (eccetto quelli del potassio, sodio, litio, ed argento), e che così facendo, mentre si mettevano le parti del suo nuovo sistema unitario meglio d'accordo l'una coll'altra, eliminando le contradizioni alla regola dell'eguaglianza dei volumi molecolari, si cadeva precisamente in quel sistema di pesi atomici elementari che meglio soddisfacevano all' insieme dei fatti dei calorici specifici, dell'isomorfismo e delle analogie chimiche, cioè in quello di Berzelius e Regnault, e che perciò bastava eliminare dalle formule dei composti di quest'ultimo sistema gli effetti del dualismo additivo per poterle direttamente ridurre a quelle corrispondenti a volumi eguali, senza cadere nell'inconseguenza di Gerhardt e perdere il frutto di molti anni di studio sui calorici specifici e sull' isomorfismo.

Nel mio sunto di un corso di filosofia chimica pubblicato nel Novo Cimento nel 1858 raccolsi ed invocai tutti gli argomenti favorevoli a questa tesi mi parve tra le altre cose rimarchevole il fatto che colle formule da me proposte i calorici specifici delle molecole dei cloruri, bromuri, joduri RCl, RBr, RJ, erano due volte quelle degli atomi elementari, e quelli delle molecole dei cloruri, bromuri, joduri RCl<sub>2</sub>, RBr<sub>2</sub>, RJ<sub>2</sub> tre volte (2).

(1) Bibliothèque universelle de Genève sciences et arts tome LII, Annaies de Chimie et de Physique t. 52 (1833) p. 113.

(2) Nell'aver indicato questa circostanza io non intesi stabilire nè una legge generale nè fare una osservazione nuova.



678

Nella discussione avvenuta nel congresso chimico del 1860 in Carlsruhe notai anche che l'esservi tre ossalati alcalini e due soli baritici, calcici ecc. dipendeva probabilmente dal fatto di essere gli atomi dei metalli alcalini equivalenti ad un solatomo d'idrogeno, e quelli del bario, del calcio equivalenti a due (1).

Fin dal 1841 il Regnault si era accorto che nei cloruri, bromuri, joduri il calore specifico delle molecole era quasi eguale alla somma di quelli degli atomi cotenutivi. ma che nei solfuri, negli ossidi e nei sali il calore specifico della molecola era inferiore a quello della somma dei calori atomici, se si ammettea aver gli atomi dell'ossigeno e del solfo egual capacità calorifica dei metalli. Il Garnier (1852) avea croduto che nel solfuri ed ossidi la capacità calorifica molecolare fosse guasi proporzionale, come nei cloruri, al numero di atomi elementari. Il Woestyn, avendo ammesso che la combinazione non muta il calore specifico degli atomi, attribuì il fatto dell'essere la capacità calorifica d'ile molecole degli ossidi e sali inferiore a quella che avrebbe dovuto essere colla legge della proporzionalità al numero di atomi, alla circostanza supposta che l'atomo dell'ossigeno ha una capacità calorifica minore di quella dei metalli. Questa è l'idea che ha riprodotto Hermann Kopp, e sviluppato con nuove' e numerose esperienze. Egli crede generale la logge che la capacità calorifica di un composto è eguale alla somma delle capacita calorifiche degli elementi, ma non crede generale la legge che gli atomi elementari hanno tutti un'egual capacità calorifica. Ciò che si osserva per il boro, silicio, carbonico, si osserverebbe per l'ossigeno se potesse aversi allo stato solido, anche l'atomo del solfo solido ha già una capacità calorifica un po' minore dei metalli. I cloruri, bromuri, joduri dei metalli mostrano la legge delle proporzionalità calorifiche molecolari al numero di atomi contenutivi perchè tanto i metalli quanto il cluro, il bromo, il jodo sono tra gli elementi che sieguono la legge di Petit e Dulong con abbastanza approssimazione.

La molecola dell'acido borico anidro Bo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha una capacità calorifica molto minore di cinque volte quella degli atomi fedeli alla legge Petit e Dulong, perchè uguale alla somma del doppio di quella dell'atomo del boro col triplo di quella dell'atomo dell'ossigeno calcolato dalle capacità calorifiche dei suoi composti, e perchè tanto il boro quanto l'ossigeno hanno una capacità calorifica atomica molto minore di quella degli elementi compresi nella legge Petit Dulong.

lo non posso sinora emettere alcuna opinione su queste vedute del Kopp; mi pare che non possano dirsi ancor dimostrate quando non rendono ragione del perchè l'alluminaAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha una capacità calorifica molecolare tanto minore di quella degli altri sesquiossidi R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mentre l'alluminio come gli altri metalli siegue la legge Petit e Dulong. Non potrebbe sospettarsi che quella cagione che fa la capacità calorifica dell'allumina certamente più piccola della somma delle capacità calorifiche dei suoi componenti, sia quella stessa che fa allontanare tutti gli ossidi c sali dalla legge di Garnier, e il boro, il silicio e carbonio dalla legge Petit Dulong<sup>T</sup> Annunzio qui soltanto un sospetto, che mi riservo a meglio discutere.

(1) Voglio qui rendere testimonianza della delicatezza, ed esprimergliene la mia riconoscienza, del sig. Wurtz rammentando il fatto chè nel suo bel discorso sull'Ossido di etilene considerato come anello tra la chimica organica e la minerale fatto alla Società chimica di Londra in giugno 1862, avendo preso a difendere e sviluppare la mia proposta sui pesi atomici dei metalli e sulle formule degli ossidi, non omise di rammentare che io avea portato anche l'argomento sopra indicato in appoggio della mia proposta; e così egli volle supplire al difetto di pubblicazione dei verbali delle sedute del congresso chimico di Carlsruhe di cui egli fu uno dei segretarii. (Veggasi Journal of the Chemical Society of London 1862 vol XV, p. 404.) • Altri subito aggiunse che avendo conciliato il sistema unitàrio coi pesi atomici di Regnault si spiegava il curioso fatto dell'isodimorfismo del carbonato calcico coi nitrati potassico, sodico, argentico, poichè con questo mezzo soltanto le molecole dei quattro sali risultavano contenenti egual numero di atomi, come è indicato dalle formule  $CaCO_3$ ,  $KNO_3$ ,  $NaNO_3$ ,  $AgNO_3$ . Col sistema di Gerhardt il calcio del carbonato calcico sarebbe stato invece eguale a 2 atomi e come il dualismo dovendo raddopiarsi il numero totale di atomi di ciascuno dei tre nitrati cesserebbe di essere eguale a quello del carbonato calcico (1).

Fu anche portato l'argomento che colle nuove formule la legge dei calorici specifici dei corpi composti si applica ad un più gran. numero di composti.

Difatti usando i pesi atomici riferiti ad H=1, si ha per calori specifici molecolari

Clorato potassico	KClO <sub>3</sub> 24,8
Nitrati	RClO <sub>3</sub> 23
Metafosfato sodico	NaPO <sub>3</sub> 21,1
Arseniato potassico	KAsO <sub>3</sub> 25,3
Carbonati	RCO <sub>3</sub> 20,7
Silicati	RSiO <sub>3</sub> 20,5
Perclorato potassico	KClO <sub>4</sub> 26,3
Permanganato potassico	KMnO <sub>4</sub> 28,3
Solfato	RSO, 26,1

Contro però l'eguaglianza dei volumi allò stato gassoso dell'eguàl numero di melecole rimanevano le densità di vapore dell'acido solforico, del percloruro di fosforo e dei sali ammonici, le quali aveano nell'animo di Gerhardt distrutta ogni fiducia sulla generalità di quella regola. Non si poteano in questo caso ridurre a metà i pesi molecolari indicati dalle formule H<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>, PCl<sub>5</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>HS

(1) La coincidenza non di una sola ma di tutte due le forme cristalline del carbonato calcico con quelle, nitrati potassico, sodio, argentico da molto valore a questo argomento. Questo fatto poi dimostrerebbe che in alcuni casi l'isomorfismo proviene soltanto dall'eguaglianza del numero di atomi senza che essi sieno analoghi, come non lo sono il calcio bivalente col potassio, il carbonio coll'azoto. Non bisogna però qui tacere che vi sono alcuni casi di coincidenza di forme cristalline, non appartenenti al primo sistema cristallino, le quali non possono spiegarsi nè col nuovo nè coll'antico sistema di formule, tal'è l'apparente isomorfismo del permanganato baritico BaMn<sub>2</sub>O<sub>8</sub> col solfato sodico anidro Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Però da alcune esperienze di Marignac sulla scomposizione parziale di  $H_2SO_4$  in  $H_2O+SO_3$  e da quelle di Deville sulle disassociazioni a me parve di aver trovato la spiegazione dei risultati sperimentali sulle densità dei vapori non corrispondenti ai pesi molecolari, ammettendo che in questi casi non si era pesato il vapore di una sostanza unica, ma il miscuglio dei prodotti della sua scomposizione, che col raffreddamento si ricombinavano, restituendo la sostanza primitiva la quale perciò non pareva essersi mai decomposta ma soltanto ridotta in vapore. (1)

Questa medesima spiegazione delle così dette densità di vapori anomale era data poco dopo da Hermann Kopp (2) e molti sperimentatori si posero a verificarla con esperienze che descriverò e discuterò a suo tempo.

Parve allora a me di poter proclamare aver la scienza raggiunto quella meta, che il Dumas ed il Mitscherlich si erano proposti come programma dei loro studii sulle densità gassose, cioè il pieno accordo tra le conseguenze tirate dalla teoria di Avogadro ed Ampère e quelle tirate dall'insieme dei fatti chimici e di quelli dei calorici specifici e dell'isomorfismo, purchè si abbandonasse del tutto il vecchio pregiudizio dualistico additivo e quello nuovo del-

(1) Questa spiegazione delle così dette densità anomale che parve a me nuova era stata già accennata da Bineau per ispiegarse, se ben mi ranmento, le densità di vapore del sali ammonici. lo voglio prender questa occasione per dichiarare sin d'ora, come del resto più tardi dimostrerò, avere il Bineau grandemente contribuito allo sviluppo della teoria di Avogadro ed Ampère ed essere stato egli ed il Gaudin gli anelli di congiunzione ossia i passaggi graduali da Dumas e Gerhardt. Ciò ignorava quando scriveva la nota sulle condersazioni di vapore nel vol. VII del Nuovo Cimento (maggio 1858).

Lo stesso Gerhardt emise una opinione simile per ispiegare l'anomalia che presentava la densità di vapore dell'etere metilico perclorurato dicendo che essa era probabilmente il peso di un miscuglio in proporzioni eguali di gas clorossicarbonico e di vapore di cloruro di carbonio CCl<sub>4</sub>. (Comptes-rendus de travaux de chimie année 1831 p. 113).

(3) La mia prima nota che tendeva dimostrare che le apparenti anomalie alla legge di Avogadro ed Ampère dispariscono sottomesse ad un rigoroso esame è contenuta nel tome VI del Nuovo Cimento p. 427 (1887). La nota di Kopp è pubblicata nel facicolo di marzo 1858 degli Annalen der Chem und Pharm. l'eguaglianza del numero di atomi componenti le molecole di tutti i corpi semplici.

ł

1

ł

ġ

ł

1

ŧ

۱

Ļ

t

1

ł

Ad agevolare l'accettazione di gueste idee contribuì da un lato il fatto che alla medesima supposizione dell'egual numero di molecole in eguali volumi gassosi sotto eguali condizioni ed alle medesime conseguenze sulla divisibilità delle molecole dei corpi semplici, e sulla loro differenza dagli atomi i fisici, ignorando sin'anche le idee di Avogadro ed Ampère ed i lavori dei chimici, (1) erano stati condotti dall'applicazione della termodinamica alla spiegazione delle proprietà dei gas; e dall'altro lato la pubblicazione della bella memoria di Marignac sull'Applicazione dello studio delle forme cristalline alla ricerca dei pesi atomici dei corpi semplici (2) avvenuta pochi giorni dopo della comparsa del mio Sunto di filosofia chimica, nella guale memoria l'illastre chimico e cristallografo, di Ginevra, continuando l'apostolato di H. Rose ed avendo fatto nuovi studii sull'isomorfismo, riuniva e svolgeva tutti gli argomenti favorevoli alla ristorazione del sistema dei pesi atomici elementari di Berzelius e Regnault.

Al fine di discutere questo argomento ed il valore dei varii sistemi di formule chimici delle varie nazioni convennero ad un congresso in Carlsruhe in settembre 1860. Ivi dimostrai come il sistema da me esposto nel Sunto di filosofia chimica era quello al quale convergevano tanto gli argomenti di Regnault, Rose e Marignac quanto quelli di Gerhardt, Williamson, Kekulé Wurtz e degli altri ancor giovani cultori di chimica organica. (3)

(1) Clausius nella memoria pubblicata negli Annalen von Peggendorff tomo C pagina 353 (marzo 1857) sviluppando la teoria di Joule e Krönig sulla costituzione dei gas fu condotto ad ammettere che volumi eguali di essi in eguali condizioni contengono egual numero di molecole, e che perciò le molecole di alcuni composti come il protossido d'azoto contengono frazioni delle molecole degli elementi, frazioni che possono essere i veri atomi. Nell'annunziare ciò, il Clausius pare avesse ignorato di cose pubblicate da Avogadro, da Ampère, da Dumas, da Bineau, da Gaudin, da Gerhardt, da Laurent e da altri chimici.

(2) Bibliothèque Universelle, Archives des sciences physiques et naturelles, Genève tome 6 p. 405. (ottobre 1859).

(3) Se nella memoria sopra citata il Marignac difendendo i soli pesi atomici elementari di Berzelius e Regnault, avesse aggiunto l'idea di modificare le formule da loro attribuite ai composti, in modo che quelle di sostanze volatili corrispondessero nello stato gassoso a volumi eguali, egli avrebbe ripetuta nè più nè meno la mia proposta. Ma egli non aveva allora abbandonato il dualismo Berzeliano, sebbene non avesse portato alcun argomento in favore del suo mantenimento.

Nel congresso chimico di Carlsruhe la proposta di Marignac ricomparve, sotto una forma però che pareva una pura semplice ristorazione del sistema e però anche D'allora in poi il dualismo e le formule coi così detti equivalenti, ad esso strettamente connesse, sono stati successivamente abbandonati dai cultori di chimica; e tutti, anche i pochissimi che sieguono sol per abitudine ad impiegare le formule dualistiche sia di Berzelius sia di Gmelin, convengono ora che le idee fondamentali del sistema unitario di Gerhardt, Laurent e Williasmson sono sempre più confermate dal progresso della scienza e che questo sistema unitario fa oggi corpo unico coi pesi atomici elementari di Berzelius, Regnault, Rose e Marignac. e colla teoria di Avogadro ed Ampère. Molti anzi hanno già seguito la mia proposta di prendere addirittura quest'ultima come punto di partenza e base delle teorie chimiche, facendone derivare come corollarii la dimostrazione della legge degli atomi, della costituzione delle molecole dei corpi semplici, degli acidi e dei sali<sup>e</sup>e delle altre idee che compongono il sistema unitario propriamente detto.

Dal comparamento delle formule di questo sistema sono nate varie ingegnose vedute le quali però non ne fanno parte integrante; per effetto poi di alcune di queste vedute si sono proposte parziali modifiche in alcune delle nuove formule.

Io mi propongo di esaminare e discutere queste filiazioni più o meno legittime del sistema fondato sulla determinazione dei pesi molecolari relativi colla teoria di Avogadro ed Ampère; ma pria d'ogni altro occorre che il lettore meglio si convinca della solidià di questo sistema, o per meglio dire della sua convenienza alla fase attuale della scienza.

A tal fine, svilupperò nei capitoli successivi di questo mio lavoro ciò che ho appena accennato a grandi tratti in queste ultime pagine, quasi come programma e indice di ciò che deve seguire. Rimontando alla prima applicazione che fece il Berzelius della teo-

delle idee di Berzelius. Alcuni chimici seguaci del sistema unitario, l'aveano pure accettato probabilmente per quella ragione che il Wurtz più tardi spiegò a pag. 23 delle sue Lezioni sopra alcuni punti di filosofia chimica, professate nel 1863 innanzi la Società chimica francese, cioè per un artificio diplomatico al fine di calmare la diffidenza, e l'opposizione dei vecchi chimici e condurli alla loro insaputa alle idee di Gerhardt celando loro il nome dell'illustre ed infelice chimico.

Io mi opposi allora dimostrando che la ristorazione del sistema dei pesi atomici di Berzelius sarebbe stato un grande equivoco introdotto nella scienza, se contemporaneamente non si proclamava la definitiva decadenza del suo dualismo additivo e dell'idea degli atomi elementari doppii (doppii per il volume, i calorici specifici e l'isomorfismo ma unici per le considerazioni chimiche); cioè se non si abbracciavano addirittura le idee fondamentali del Gerhardt sviluppate modificate e compite nel modo che avea esposto nel Sunto di filosofia chimica. ria atomica ai composti organici, e seguendo il progresso e lo sviluppo delle idee che guidarono la scelta di quelle formule di chimica organica. sulle quali il Gerhardt ragionò; dimostrerò come la teoria di Avogadro ed Ampère sia stato il filo invisibile che abbia diretto i lavori di coloro che prepararono i materiali; esaminerò poi lo sviluppo, le fermate, le deviazioni ed il risorgimento di questa teoria per sè medesima e discuterò l'applicazione di essa alla chimica inorganica ed organica, qual può farsi coi dati sperimentali che attualmente si hanno.

Dopo ciò sarà facile fare un esame e fissare il valore logico e storico della teoria dei tipi, che pare sia tramontata, e di quella della valenza e collegamento degli atomi in cui si è ora trasformata e discutere le modifiche che nelle formule di alcuni composti si sono volute introdurre per piegarle ad alcune parti o ad alcune esagerazioni di quest'ultima teoria o ipotesi che voglia chiamarsi.

#### Sulla formazione della asparagina nelle veccie;

#### nota di ALFONSO COSSA

L'illustre chimico italiano professore R. Piria quando intraprese le sue prime ricerche sull'asparagina (1) estratta dalle veccie cresciute nell'oscurità, sospettò che questa sostanza si genenerasse per l'assenza della luce.

Volendo egli rischiarare questa questione molto importante per la fisiologia vegetale, pose a germogliare altri semi di veccia in un pezzo di terra bene illuminato dal sole e contro ogni aspettativa ottenne della asparagina anche in questo caso ed in quantità sensibilmente eguale a quella che aveva ritratta dalle piante cresciute nelle oscurità. In seguito a queste esperienze il Piria conchiuse che l'asparagina si forma durante la vegetazione delle veccie tanto alla luce quanto all'oscurità, e che perciò l'assenza dei raggi solari non è una condizione necessaria alla produzione di tale sostanzà.

Cinque anni dopo Pasteur guidato dalle esperienze del Piria,

(1) Studj sulla costituzione chimica dell'asparagina e dell'acido aspartico. Pis 1846. Cimento. Fascicolo di gennaio e febbraio. volendo ottenere per le sue ricerche sulle relazioni che passano tra la forma cristallina la composizione chimica ed il fenomeno della polarizzazione circolare (1), una grande quantità d'asparagina, seminò la veccia nel giardino dell'accademia di Strasburgo, e da duecento litri di sugo ottenuto dalle veccie raccolte molti giorni prima la loro fioritura non potè ottenere alcuna traccia di asparagina, mentre ne ottenne in copia dalle veccie cresciute nella terra del medesimo giardino trasportata in una cantina.

Di questo punto importante della storia dell'asparagina, che come ben a proposito, descrisse il Pasteur conchiudendo la narrazione delle sue ricerche, meritava nuovi studi, non si occuparono punto i chimici, i quali ritengono ora generalmente che l'asparagina si formi soltanto in alcune piante impallidite perchè cresciute nell'oscurità, o in quelle parti di alcune piante che sono naturalmente sottratte all'azione della luce solare,

Discorrendo su questo argomento col professore Lieben il dotto amico e collega mi suggerì l'idea di eseguire delle ricerche, i di cui risultati formano appunto l'argomento di questa breve communicazione.

Nei primi giorni del mese di luglio di quest'anno seminai contemporaneamente dalla veccia nella cantina del mio laboratorio, e nel giardino del Museo Industriale. Venti giorni dopo raccolsi le piante che in ambedue le località avevano raggiunto l'altezza di cinquanta centimetri circa, e seguendo il metodo di estrazione proposto da Piria e generalmente adattato ottenni da un chilogrammo di veccie che aveano vegetato alla luce grammi 16, 25 di asparagina pura, mentre da un'egual peso di veccie impallidite ne ottenni grammi 13, 50.

Ripetei questo esperimento due altre volte nel corso dell'anno, cioè nei mesi di agosto e di settembre, ed ottenni risultati simili a quelli avuti dalla coltivazione del luglio, cioè la formazione dell'asparagina nella veccia tanto alla luce come nell'oscurità perfetta.

Una quarta volta m'accinsi a questo genere di ricerche facendo vegetare le veccie nell'acqua col noto metodo di Sachs, così alla luce come nelle tenebre. Raccolte le pianticine di veccia dopo che avevano raggiunto l'altezza di quarantacinque centimetri potei ottenere da quelle cresciute nell'oscurità grammi 11 di asparagina per ogni chilogrammo di veccia; mentre da un chilogrammo di

(1) Ann. de chim. et de Physique 1857.

veccie lasciate per tutto il tempo dell'esperienza alla luce ne ottenni appena 7 grammi.

.

,

Era importante di provare se l'asparagina formatasi sotto l' influenza dei raggi solari fosse perfettamente identica a quella che si produce nell'oscurità. Da numerose determinazioni eseguite in proposito risulta che le due asparagine oltre all'avere una composizione identica aveano un eguale coefficiente di solubilità nell'acqua, e che ad eguale temperatura cementate così in soluzioni acide come nelle alcaline, deviavano nel medesimo senso e nella medesima misura il piano di polarizzazione della luce, anche l'acido aspartico poi ottenuto dalle due asparagine si mostrò sempre fornito di eguali proprietà chimiche e fisiche.

Se è permesso di trarre qualche conclusione dalle mie ricerche resterebbe avvalorata l'opinione primieramente emessa dal Piria. A spiegare l'insuccesso dal Pasteur nel suo primo ed unico tentativo di estrarre l'asparagina dalle veccie cresciute alla viva luce potrebbe a mio parere servire il fatto seguente. Il succo delle veccie, come venne osservato dal Piria è sommamente alterabile, osservandosi la scomposizione dell'asparagina e la formazione di succinato ammonico; in modo che bisogna affrettare tutte le operazioni necessarie per ottenere l'asparagina cristallizzata pura.

Ora risulta dalle mie ricerche che il succo delle veccie cresciute alla luce contiene in gran copia una sostanza azotata che agisce come fermento e si decompone molto più facimente di quello estratto dalle veccie e che si fecero germogliare nell'oscurità. Se si abbandonano a loro stesse due soluzioni di asparagina greggia ottenuta l'una dalle vaccie cresciute al sole, e l'altra da quelle etiolate, la prima si decompone in un tempo molto più breve della seconda. È probabile adunque che il Pasteur avendo fatto eseguire le sue ricerche sopra una quantità molto grande di succo (200 litri) non abbia potuto impedire la decomposizione dell'asparagina.

### Nota per la storia dell'acido amidosolfobensidico; per LEONARDO PRATESI (1)

(Laboratoriò di Chimica del Museo Industriale di Torino)

Gerhardt (2) trattando un miscuglio di formanilide ed ossanilide

(1) Nella corrispondenza di Zurigo dell'ultimo fascicolo dei Berichte der deutschen chemischen Gesellschalf si trovano pubblicate, sullo stesso argomento di questa nota, alcune esperienze molto più complete del sig. E. Kopp, professore al R. Museo Industriale di Torino.

(2) Journal de chim. et de Pharm. 1845, 5.

con acido solforico ottenne una sostanza che chiamò acido solfanilico.

Laurent (1) riducendo con solfidrato di ammoniaca il nitrosolfobenzidato ammonico, ottenne il sale dell'acido amidosolfobenzidico, che chiamò allora acido solfanilico e che credette identico coll'acido solfanilico di Gerhardt.

Buckton ed Hofmann (2) e più tardi Schmitt (3) ottennero un acido solfanilico riscaldando un miscuglio di anilina e di acido solforico fumante.

Kekulé riguarda l'acido solfanilico di Gerhardt, come identico con quello di Buckton ed Hofmann e quello di Schmitt, ma li rappresenta non con SO<sub>2</sub> {  $\binom{NHC_6H_5}{OH}$ , ma con SO<sub>2</sub> {  $\binom{(NH_2)C_6H_2}{OH}$  per cui sarebbe l'acido amidosolfobenzidico, isomerico con quello di Laurent.

L'isomeria dipendendo dalla posizione dei gruppi  $NH_{g}$  e  $SO_{3}H$  nella catena  $C_{g}H_{g}$ .

L'acido fenolsolforico greggio, cioè il miscuglio dei due o tre acidi fenolsolforici che si formano per azione dell'acido solforico sul fenole, privato però dell'eccesso di fenole e di acido solforico, si combina coll'anilina commerciale bollente a 182°, dando un sale bianco, cristallino, solubile nell'acqua e nell'alcool. Questo sale perfettamente privo di solfato sottoposto alla distillazione secca fonde, sviluppando dapprima del fenole, poscia, mentre il liquido si fa più denso, dell'acido solforoso e dell'anilina tanto che lungo il collo della storta cristallizza del solfito di anilina. La massa finisce per solidificarsi senza imbrunire molto a meno di non avere scaldato troppo fortemente. Lisciviando questo residuo con acqua bollente, rimane una quantità più o meno grande di materia carbonosa e l'acqua lascia depositare una sostanza cristallina, facilissima a decolorare con carbone animale. L'esame della solubilità, della forma cristallina, dei composti che forma col Sodio, Ammonio, Rame, Piombo, la trasformazione che subisce colla azione del bromo in tribromanilina fanno ammettere l'identità di guesto corpo coll'acido solfoanilico di Gerhardt, di Buckton ed Hofmann, e di Schmitt e quindi la sua isomeria con quello di Laurent.

Torino ottobre 1871.

- (1) C. R. 1850 XXXI, 538.
- (2) Ch. Soc. Q. J. 1X, 259.
- (3) Jahresbericht für 1861.

# L'Ozono e le piante, nuove esperiense di GIUSEPPE BELLUCCI

1

1

i

ł

ł

į

1

1

1

t

ł

Una delle quistioni riferentisi all'ozono maggiormente combattuta, si è quella per cui da taluni si volle ammettere che le parti verdi delle piante sviluppano ozono, come uno dei prodotti della loro funzione di respirazione. Codesta opinione tenacemente sostenuta da alcuni ed oppugnata validamente da altri, fu cagione di numerose ed interessanti dispute, a cui presero parte chimici distintissimi, e dalle quali risultò, almeno per coloro scevri da idee preconcette, risoluta definitivamente la quistione suddetta in modo negativo. Scoutetten, Bineau, Kosmann, De Luca praticarono esperienze da cui trassero argomenti in appoggio dell'opinione che le piante fossero sorgente di ozono; Cloëz istituì numerose ed accuratissime ricerche allo scopo di assicurarsi se codesta opinione fosse plausibile, e se fosse sostenuta dai risultamenti di esperienze condotte con tutto quel rigore scientifico, che l'importanza della quistione richiedeva.

Gli esperimentatori suddetti adoperarono come reattivo dell'ozono, la solita cartolina preparata con ioduro potassico e colla di amido; De Luca si valse, oltre codesto reattivo, anche dell'impiego del sodio e del potassio e degl'idrati rispettivi, deducendo indirettamente la presenza dell'ozono dalla formazione dei nitrati potassico e sodico ottenuti con aria proveniente da una serra e non con guella presa lungi da ogni sorta di vegetazione. Le singole particolarità di codeste ricerche istituite dagli sperimentatori suddetti furono da me passate in rassegna e discusse in un mio lavoro sull'ozono (1), cosichè non starò ora ad intrattenermi di nuovo su di esse; dirò soltanto come i risultamenti delle esperienze di coloro che ritennero svilupparsi ozono dalle parti verdi delle piante, furono validamente combattuti da quelli raggiunti da Cloëz, non essendo i primi affatto spogli da quelle sorgenti di errore, che accompagnano lo impiego della cartolina sensibile allo ioduro potassico amidato. Questa cartolina discuopre egli è vero la presenza dell'ozono, ma la stessa reazione che l'ozono determina su di essa, si effettua ancora per tante altre cagioni e si stabilisce in presenza di tanti altri corpi, che non si può stabilire a prima giunta, se il coloramento assunto dalla cartolina sia causato o no dall'ozono. Scoutetten, Bi-

(1) Bellucci, sull'ozono note e riflessioni. Prato Giachetti 1869.

neau ed Hofmann riferirono il coloramento assunto dalla cartolina all'ozono, senza tener conto e delle circostanze e degli altri corpi che potevano averlo determinato; Cloëz invece si premuni contro ogni sorta di errori possibili e riferì il coloramento all'ozono quando indubbiamente si poteva ritenere determinato da esso, ad altre cause quando non vi erano dati per sostenere che l'ozono l'avesse determinato. Una dettagliata relazione sull'esperienze istituite da Cloëz, fu presentata all'Accademia delle scienze di Francia il 7 luglio 1856 ed inserita poi per intiero negli Annales de Chimie et Physique (1). Riguardo a codeste esperienze io così mi esprimeva nel mio libro sull'ozono (2): « le interessantissime esperienze istituite da Cloëz pongono in evidenza come l'ossigeno che si sviluppa dalle parti verdi delle piante non sia dotato che delle proprietà ordinarie e non di quelle dell'ozono; e se la scienza non possiedesse che i risultati raggiunti da guello sperimentatore, pure potrebbe dichiararsi soddisfatta, perchè sarebbero sufficienti alla risoluzione della guistione. Tranne gualcheduna delle sue vedute teoriche che si presenta difettosa, del resto i risultati delle ricerche di Cloëz non furono mai combattuti dai risultati di altre esperienze convincenti al pari di quelli; cosichè ben a ragione quell'esperimentatore intende pur ora seguitare a riguardarli quale espressione dell'esattezza, con cui le sue esperienze furono praticate. Eppure non ostante i risultamenti delle ricerche di Cloëz resi di pubblica ragione fin da quindici anni indietro, si è sempre seguitato a ritenere da molti che le piante sviluppano ozono, ch' esse rappresentano una sorgente dell'ozono atmosferico di un'importanza superiore alle altre, e sonosi concepite teorie per dar ragione di altri fenomeni, fondandole su di una base immaginaria, quale può essere lo sviluppo dell'ozono dalle piante, che nessun fatto, interpretato a dovere, comprova e sostiene. »

Io non starò ora ad indagare quali sieno le cagioni per cui si trascurarono i risultamenti sperimentali raggiunti da Cloëz, dirò soltanto che il voler ritenere siccome vera un'opinione, che è combattuta nel modo il più assoluto dai risultati delle sperienze, sia una maniera di procedere che non solo è contraria ai principi fondamentali della scienza positiva, ma è dannosissima al progredire della scienza stessa, specialmente quando ciò che si ammette per

(1) Tome L, pag. 80, 1857.

(2) Pag. 305.

vero, e non lo è, viene, invocato o a comprova o ad interpretazione di altri fenomeni.

ł

I

ł

ŧ

ı

Mi è sembrato pertanto conveniente richiamare al vero stato delle cose, nell'interesse della scienza, coloro che deviarono dal retto cammino che pur dovevano seguire, ed affinchè la mia debole voce fosse sussidiata dalla incontestabile autorità dei fatti, ho voluto ripetere tutte quelle esperienze che Cloëz istituì allo scopo di studiare qual si fosse l'azione dell'ossigeno sviluppato dalle parti verdi delle piante sulla cartolina ioduro amidata.

Ora mentre stò raccogliendo in una dettagliata memoria i particolari dell'esperienze da me nuovamente ripetute credo opportuno segnalare intanto, che io raggiunsi risultati esattamente corrispondenti a quelli ottenuti da Cloëz. Nè mi limitai a ripetere codeste esperienze, ma nè istituii ancora delle nuove, i risultamenti delle quali non solo comprovano i precedenti, ma mi sembrano di tale evidenza da persuadere anche coloro, che non rimasero convinti da quelli ottenuti da Cloëz.

Questo sperimentatore per assicurarsi che l'ossigeno emesso dalle parti verdi delle piante non era dotato delle proprietà dell'ozono, ne procurava con opportuni mezzi il suo sviluppo e ne indagava poi i caratteri, valendosi della cartolina sensibile allo ioduro potassico amidato, o raccogliendo il gas in recipienti separati, o facendo attraversare sulle cartoline sensibili il prodotto aeriforme della funzione di respirazione delle piante, poco dopo sviluppato da esse; e siccome si era accorto che ad impressionare la cartolina sensibile era sufficiente l'azione complessa dell'umidità, della luce solare diretta e dell'ossigeno ordinario, così per evitare false conclusioni, dispose due cartoline in un tubo orizzontale percorso dal prodotto aeriforme suddetto; una di esse però si trovava difesa dall'azione della luce solare diretta per mezzo di una carta nera che avvolgeva allo esterno una porzione del tubo, l'altra invece risentiva anche codest'azione, trovandosi nella parte rischiarata. Cloëz vide, ed io ho verificato ultimamente, colorarsi sempre quest'ultima e mai la prima, mentre entrambe avrebbero dovuto presentare lo stesso risultato, se l'ossigeno emesso dalle piante ritenesse le proprietà dell'ozono.

Nelle nuove esperienze da me immaginate ed istituite non ho atteso però, per indagare se l'ossigeno sviluppato dalle piante possedesse i caratteri dell'ozono, che codesto gas si allontanasse dalle piante medesime, ma ho posto le parti verdi di alcuni vegetali a

respirare in un mezzo rappresentato esso stesso da un reattivo dell'ozono. Raccolsi perciò in una grande bottiglia di Woolf della capacità di oltre tre litri, dell'acqua in cui prima aveva disciolto anidride carbonica; aggiunsi ad essa una determinata quantità di soluzione titolata di ioduro potassico e di soluzione di amido, e quindi dei ramoscelli o foglie di piante diverse recentemente tagliati. Ad uno dei colli del recipiente posi poi un tubo adduttore, pel quale si sviluppavano i prodotti della respirazione delle piante, che raccoglieva a parte onde stabilirne la costituzione chimica. L'intiero apparecchio collocai alla luce solare diretta, ed effettuai codeste esperienze nei mesi di luglio, agosto e settembre decorsi, adoperando ramoscelli di Taxus baccata, luniperus virginiana, Abies vulgaris, Tuja orientalis, foglie di Prunus lauro-caerasus, di Buxus sempervirens ed alcune piante acquatiche tra le guali la Chara faetida; in tutte queste esperienze non ebbi mai a verificare un'alterazione nel liquido impiegato, il quale rimase in tutti i casi incolore, mentre non sarebbe succeduto così, se l'ossigeno sviluppato dalle parti verdi delle piante per azione della luce solare, possiedesse veramente i caratteri dell'ozono.

A me sembra dopo ciò che l'opinione per cui si vorrebbe che le piante sviluppassero ozono, non trovi altro posto fra le cognizioni scientifiche, se non che tra quelle che costituiscono la storia della scienza, le credenze del passato.

Perugia, Laboratorio chimico dell'Università 27 dicembre 1871.

## Azione del cianuro di potassio sull'acido bicloracetico;

#### per. D. AMATO

I signori Ermanno Kolbe (1) ed Ugo Müller nell'aprile del 1864 (2) hanno dato un nuovo metodo di preparazione dell'acido malonico consistente nel fare agire successivamente cianuro di potassio e potassa sull'acido monocloracetico, non curandosi di ottenere il prodotto intermedio, l'acido cianacetico, che più tardi Teodoro Meves ebbe allo stato cristallino.

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie vol. 143.

(2) Journal of the Chemical Society 1864 p. 109.

Ora siccome per mezzo di una simile reazione si può bene dimostrare un fatto assai importante per la chimica odierna, cioè se mai più di due carbossidi COOH possono connettersi allo stesso atomo di carbonio, io mi sono prefisso di studiare l'azione del cianuro di potassio sull'acido bicloroacetico.

H

h

il

ł

Í

ł

Anche Kolbe e Müller, probabilmente, hanno provata questa medesima azione, ma essi al certo seguendo lo stesso metodo che loro aveva dato così buoni risultati per la sintesi degli acidi malonico e succinico, si sono serviti di un metodo che scomponeva l'acido bicianacetico nell'atto stesso della sua formazione; così come in parte è a me accaduto, e accadde a Müller (1) per l'acido cianacetico.

Onde io anzicchè fare bollire per lungo tempo, ho scaldato sempre al di sotto di 100° in soluzione alcoolica allungata di acqua (alcoole a 95° cent. ed acqua parti uguali), cianuro di potassio neutralizzato con un piccolo eccesso di acido acetico, ed etere bicloracetico bollente tra 153 e 157°, finchè più non si avvertiva odore di acido cianidrico. Si filtrò per separare il cloruro potassico formatosi nella reazione, ed il filtrato si distillò onde eliminare la maggior parte di alcoole e di acqua. Il residuo della distillazione fu agitato più volte con etere, e svaporato l' etere si ottenne un liquido denso, che dopo poco tempo si trasmutò in una massa di un bello aspetto cristallino.

Parlerò più tardi della natura di questa sostanza, per ora mi preme il dire che il residuo che fu spossato con etere venne agitato con acido solforico allungato del suo volume di acqua, ed estratto di nuovo con etere. L'etere allo svaporamento lasciò un residuo cristallizzabile dotato di forte reazione acida, anche quando veniva privato delle tracce di acido solforico.

Detto residuo fu sciolto nell'acqua e tratfato con idrato baritico, il quale precipitò un sale, lasciando indietro una soluzione che evidentemente conteneva uno o più sali baritici solubili.

Il precipitato si acidificò con acido cloridrico, si filtrò per eliminare il solfato di barite, e si estrasse con etere; svaporando la soluzione eterea si ebbe l'acido libero, che trasformato in sale baritico, diede all'analisi i seguenti risultati:

J. gr. 0,220 di sostanza fornirono gr. 0,047 di anidride carbonica, e gr. 0,0065 di acqua.

(1) Bull. Soc. Chim. [3] i, p. 167.

**692** 

II. gr. 0,465 di sostanza fornirono gr. 0,100 di anidride carbonica e gr. 0,013 di acqua.

III. gr. 0,465 di sostanza che servirono nell'analisi II, furono bruciati dentro il tubo in una navicella di platino in modo che le ceneri potessero servire per farne una determinazione; in questo caso si ebbero gr. 0,4375 di ceneri.

	I	п	III
Carbonio	5,81	5,84	Э.
Idrogeno	0,31	0,30	>
Ceneri	,	•	86,7

Questi risultati conducono ad ammettere, la sostanza analizzata essere dell'ossalato baritico. Difatto la teoria per l'ossalato richiede per ogni 100 parti.

Carbonio gr. 5,30, ceneri 87,3.

La parte solubile separata dall'ossalato non si poteva svaporare a caldo poichè al disotto di 100° dava indizio sensibile di scomposizione, per il chè fu forza svaporarla nel vuoto della macchina pneumatica al di sopra dell'acido solforico. L'ottenuto si comporta all'analisi nel modo seguente:

I. gr. 0,298 di sostanza hanno dato gr. 0,208 di anidride carbonica, e gr. 0,072 di acqua.

II. gr. 0,259 di sostanza hanno dato gr. 0,189 di anidride carbonica, e gr. 0,049 di acqua.

	I	п
Carbonico	19,0	18,70
Idrogeno	2,6	1,69

In questa porzione ho costatato la presenza dell'acido malonico, avendo ottenuto dal sale di barite l'acido libero, ed avendo provato che quest'acido al calore si scomponeva in acido carbonico ed in acido acetico; però il prodotto analizzato, senza dubbio doveva contenere anche del glicolato, il quale nell'analisi mi cagionava una diminuzione nel carbonio. Difatto la teoria richiede:

> pel malonato: carbonio 21,00 ed idrogeno 1,75 pel glicolato > 16,70 > 2,00

La massa del bello aspetto cristallino fu fatta cristallizzare nel-

l'alcoole e nell'acqua; e così depurata non ha alcuno odore nè sapore, non reagisce sulle carte reattive, e fonde alla temperatura compresa tra 190° e 191°; nell'etere vi è solubilissima, si scioglie bene nell'alcoole, e nell'acqua pochissimo a freddo e molto a caldo; da queste soluzioni cristallizza in piccoli prismi. In soluzione alcoolica molto concentrata non precipita col cloruro di platino, ed anzi da questa soluzione si può separare inalterata. In soluzione acquosa con potassa svolge ammoniaca anche a freddo. Scaldata alla temperatura del suo punto di fusione separa acqua, e si trasforma in una sostanza solida, che poi non fonde anche alla temperatura di 230°; ad una temperatura più elevata in un tubicino chiuso ad una estremità svolge ammoniaca, anidride carbonica ed altri prodotti di odore delle materie azotate; distrutta in una lamina di platino manda densi fumi di odore irritantissimo. Analizzata dà i risultati seguenti:

ŧ

1

۲

۵

1

t

Ì

1

۱

l

l

I. gr. 0,162 di sostanza dà gr. 0,237 di anidride carbonica, e gr. 0,088 di acqua.

II. gr. 0,206 di sostanza dà gr. 0,3015 di anidride carbonica, e gr. 0,1215 di acqua.

III. gr. 0,2115 di sostanza danno gr. 0,3155 di anidride carbonica, e gr. 0,119 di acqua.

IV. gr. 0,310 di sostanza danno 45 cc. di azoto alla temperatura di 17°,4 ed alla pressione di 757,1mm.; ciò che fa 41,7 cc. a 0º e alla pressione di 760mm.

	I	II	III	IV
Carbonio	<b>39,6</b> 8	39,96	40,68	>
Idrogeno	6,60	6,55	6,24	>
Azoto		*	<b>D</b> _	16,51

La prima di queste analisi fu fatta con sostanza cristallizzata una sola volta nell'alcoole, le altre tre con sostanza ricristallizzata nell'acqua.

In forza di questi risultati sono condotto ad ammettere che a detta sostanza debba attribuirsi la composizione espressa dalla formula:

CONH<sub>2</sub> CH—COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> CONH.



le cui quantità centesimali di carbonio, idrogeno ed azoto vengono espresse dai numeri:

Carbonio 41,5; idrogeno 5,7; azoto 16,0.

Evidentemente la sostnaza non raggiuuge il suo massimo grado di purezza, a causa della piccola quantità di prodotto che si ebbe fra le mani.

<sup>•</sup> Però considerando la natura della reazione da cui essa proviene, considerando ancora che nessun altra formola possibile si avvicina così bene ai risultati sperimentali, e che tutto parla in favore di sudetta formola, possiamo dire con molta probabilità che, nelle condizioni della mia esperienza, il cianuro di potassio agendo sull'etere bicloracetico, trasforma questo ultimo in etere bicianacetico, il quale alla sua volta, comportandosi come un nitrile, per l'azione dell'acqua in presenza dell'eccesso di acido acetico, si converte in un etere amidato di un acido nuovo.

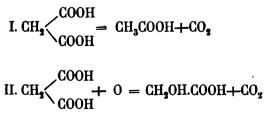
CN	CONH <sup>2</sup>
CH-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + 2H <sub>2</sub> O	$= CH - COOC_{1}H_{5}$
<b>CN</b>	CONH <sub>2</sub>
Etere bicianacetico	Composto nuovo

Questo composto per l'azione dell'acqua o della potassa deve trasformarsi nel sale ammonico o potassico dell'acido corrispondente, dal quale poi deve potersi liberare l'acido medesimo:

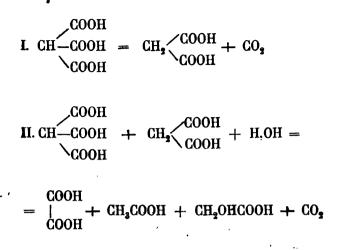


Io non sono arrivato ad ottenere questo acido, ma soltanto prodotti di decomposizione che da esso possono scaturire mercè reazioni semplicissime, quali reazioni vanno esattamente di accordo con quelle che Müller ha trovato per l'acido malonico.

Cioè Müller dall'acido malonico ottenne acido acetico ed acido glicolico:



Ed io ottengo gli acidi ossalico, malonico, e glicolico:



Chiudo questa notizia col dire, che in seguito mi prefiggo di studiare meglio detta sostanza, e di fare agire il cianuro di potassio sia su corpi che non contengono carbossili e che contengono più di due atomi di cloro collegati allo stesso atomo di carbonio, o anche su corpi contenenti carbossili collegati allo stesso atomo di carbonio a cui sono collegati gli atomi di cloro.

Firenze laboratorio chimico del B. Museo di Fisica e Storia Naturale.

# **Bivista di Chimica Tecnica**

INDICE.-4. Lavatura e tintura della lana.-2. Imbianchimento della lana.-3. Ascissgamento della lana. — 4. Osservazioni sul cotone. — 5. Fibre vegetali indiane. — 6. Colla per stoffe di cotone. -7. Preparazione per rendere le stoffe impermeabili all'acqua.-8. Pergamena vegetale.-9. Alizarina artificiale. - 10. Riduzione dell'indaco.-11. Solvente dell'indaco.-12. Aurina.-13. Sulla teoria della tintura in rosso turco. - 14 Sull'estrazione dei colori d'anilina. - 15. Acido molibdico per tingere tessuti filati.—16. Tintura dei panni lani in amaranto con fucsina.—Pasta'al nero d'anilina.—18. Sul rosso di Magdala.—19. Preparazione dell'antracene.-20. Color bruno sulla seta.-21. Processo di tintura della seta in nero rendendola pesanle.—22. Mordenti.—23. Colori da stamperia con alizarina artificiale.-24. Nuovo azzurro d'anilina per stamperia.-25. Verde al jodio su Alpaga.-26. Caseina come mezzo di spessire i colori per stamperia.—27. Fissazione dei colori d'anilina sul cotone. 28. Olio di semi di cotone. 29. Falsificazione dell'olio di palma.-30. Ebano artificiale.-31. Imitazione del cuojo.-32. Conservazione della carne---33. Conservazione del legno.--34. Sul rintracciamento delle fibre legnose nella carta.—35. Fabbricazione della carta.—36. Carta, buste da lettera e-tappezzerie con arsenico.-37. Solfanelli senza fosforo.-38. Tabacco contenente piombo. -39. Falsificazione di alimenti.-40. Falsificazione del caffé.-41. Preparazione del Cloro e Clorometria.-42. Leghe di manganese. - 43. Bronzo con fosforo. -44, Reagente pel fenol—45. Reagente dell'ammoniaca. — 46. Processo di lavatura del gaz illuminante. 47. Influenza della temperatura sul potere illuminante del gaz.-48. Concorso a premio.

4. Il nuovo processo di lavatura e tintura suggerito per la lana dai signori Ensona e Spence non ha alcuna analogia con tutti gli altri processi finora praticati nelle fabbriche. Il carattere distintivo del medesimo sta in ciò che si introduce aria compressa entro i recipienti in cui si collocano i bagni e la lana che si deve lavare e tingere e in tal modo la lana stessa viene facilmente suddivisa e rapidamente agitata. Il vantaggio principale di questo nuovo processo sta in ciò che la lana durante la sua lavorazione rimane in un solo e medesimo recipiente, ciò che risparmia il tempo e la fatica di agitarla e di portarla da una vasca all'altra come si fa col processo ordinario. Una tintoria con una macchina a vapore e 40 tini esigerebbe solo un fuochista, un macchinista alle valvole, un tintore; quattro operai per riempire e vuotare le tine ed uno o due uomini agli strettoj ed alla macchina per l'asciugamento. Inoltre l'introduzione di aria compressa nelle soluzioni tin. toriali potrebbe essere per certi colori assai vantaggiosa in quanto che la lana viene con ciò tanto più completamente sottoposta all'azione dell'aria. Gli inventori dichiarano anche che il loro processo realizza un considerevole risparmio di combustibile e di materie coloranti, perchè i bagni sono mandati già caldi da una tina all'altra e vengono rinforzati solo a norma del bisogno. In generale gli industriali che assistettero alla prima prova che gli inventori fecero presso lluddersfield in Inghilterra si dichiararono favorevoli al nuovo processo. (Comunicazione di E. Bollé in Manchester.)

2. Una patente fu accordata a I. Lande in Melbourne per un suo nuovo processo di imbianchimento del cotone e della lana. A tale scopo egli impiega una soluzione di 16 p. di sapone ed 1 p. di cianuro potassico in 80 p. d'acqua: questa soluzione viene a norma del bisogno allungata con 5 volte il suo volume d'acqua.

3. R. Zwicky di New-York descrive nella Deutsche Wollengewerbe 1871 pag. 287 una macchina americana per l'asciugamento della lana : questa macchina è ad un di-



presso quella di Hartmann di Chemnitz che gli industriali conoscono, colla differenza che il tavolo su cui si colloca la lana è leggermente inclinato invece di essere orizzontale, il che facilita alquanto l'alimentazione della macchina stessa. Il processo d'ascingamento poi sta in ciò che l'aria invece di essere introdotta semplicemente nelle camere in cui si colloca la lana per poi passare nei condotti di sfogo, viene spinta nelle-medesime da una pompa, la quale poi la estrae dalla lana. Secondo Zwicky questo processo di ascingamento mediante aria compressa è preferibile agli altri perchè non esige calore e non danneggia la lana come succede non di rado quando si impiegano essicatoi ad aria calda:

4. Malgrado i molti lavori esperimentali che vennero pubblicati intorno alle proprietà del filamento di cotone, le conoscenze che noi abbiamo sulle proprietà morfologiche e chimiche di quella preziosissima fibra tessile sono molto incomplete. Le seguenti osservazioni del Dr. Wiesner di Vienna,

1º sulla forma e dimensione dei filamenti di cotone,

2º sullo sviluppo della cuticula dei tili di cotone e sul modo di comportarsi delle varie specie di cotone in presenza dell'ossido cuproammonico,

3º sulle materie coloranti contenute nella fibra del cotone;

Riusciranno dunque del più grande interesse a tutti coloro che si occupano di quest'argomento.

l limiti angusti di questa rivista non ci permettono che di attenerci al risultati chimici ottenuti dai signor Wiesner e rimandiamo quelli a cui interessa lo studio morfologico del cotone alla memoria originale che l'autore pubblicò nel giornale il Welthanvel di Stuttgart 1º semestre 1871 o all'estratto che egli ne fece per l'Ind. Zeitung 1871, pag, 273. Per quanto si riferisce al modo di comportarsi del cotone in presenza dell'ossido cuprammonico Wiesner dice che tutti i dati precedentemente pubblicati sono alquanto infirmati dalle sue nuove esperienze, nelle quali egli studiò attentamente mediante il microscopio l'alterazione che l'ossido cuprammonico esercita sulle cellule del cotone. Così pure sono alquanto divergenti dalle antiche le osservazioni di Wiesner intorno alla materia colorante del cotone. Egli constatò che la materia colorante del cotone nankin è molto differente da quella di altre varietà di cotone. La materia colorante del nankin è insolubile in acqua, alcool ed etere; gli acidi e gli alcali la rendono tanto più intensa; l'acido nitrico la distrugge anche a freddo.

In alcune varietà di cotoni italiani Wiesner ha constatato la presenza di una materia colorante di un verde smeraldo che gli acidi fanno diventar rossa e che gli alcali (come l'ammoniaca) ripristinano facilmente.

Chi amasse avere informazioni più estere di quelle adombrate nei presenti cenni può rivolgersi alle fonti sopracitate.

5. Il medesimo Dr. Wiesner di cui abbiamo or ora ricordato le pregevoli indagini intorno al cotone, si rese pure benemerito alla scienza del pari che all'industria colle sue ricerche intorno alle fibre tessili indiane : nessun paese della terra offre un contingente più ricco di fibre vegetali : il cotone sta in prima linea poi vengono le altre sopra le quali il suddetto chimico esegui delle ricerche che vennero pubblicate nel fascicolo, 8 del giornale di *Welthandel* di Stuttgart dell'anno corrente. I risultati chimici delle suddette ricerche sono i seguenti :

 $i^\circ$ . Jute—Questo vegetale appartiene al genere dei Corchorus della famiglia delle Tiliacee : la jula commerciale, è fornita principalmente dal Corchorus capsularis e dal C. olitorius. Un modo sicuro di riconoscere la fibra del Jute è il trattamento col solfato d'anilina che colora in giallo chiaro il cotone, lascia quasi intatto la canape e comunica una tinta gialla intensa al jute. Assiccata all'aria questa fibra contiene il 24 per 400 d'acqua : la cenere importa circa da 0,9 a 4,74 per 400. Tutte le varietà di Corchorus vengono colorate in giallo dalla soluzione di jodio : trattandole con acido cromico a cui fu aggiunto alquanto acido solforico, prendono una tinta turchina.

Le fibre greggie che nel mercato europeo vengono chiamate col nome di jute non

provengono sempre da qualche varietà di corchorus. Il Dr. Wiesner ha trovato che vi si sostituiscono bene spesso le fibre di altre piante indiane come ad esempio quella di due malvacee selvaggie l'Abelmoschus tetraphillos e l'Urena simiata. Hi mezzo di distinguere queste fibre è l'osservazione delle ceneri. La cenere delle fibre di Corchorus è completamente priva di cristalli mentre quella delle predette malvacee ne contiene.

2°. Sunn-Questa materia tessile è fornita dalle fibre di una pianta selvaggia e coltivata la Crotalaria Juncea della famiglia delle Papilionacee. Alcuni la chiamano anche Brown Ilemp, ma questo nome è comune con quello del lino bigio di Bombay l'Hibiscus Cannabinus. Il colore del Brown Hemp è giallo pallido piuttosto lucente : lo jodio la colora in giallo che passa al rosso di rame dopo l'aggiunta di acido solforico: l'ossido cupranumonico la colora prima in bleu e poi la scioglie.

3°. Thespesia lampas; è una malvacea che cresce nell'Indostan in abbondanza e fornisce una fibra tessile; la soluzione di jodio la colora in giallo d'oro : l'aggiunta di acido solforico rende la tinta più carica : essiccata all'aria contiene 18,19 per 100 di acqua, la quantità della cenere è di 0,70 a 0,89 per 100.

4°. Abelmoschus Tetraphillos, la fibra di questa pianta ha un colore giallognolo: solo in alcuni punti è bruna, in contatto dello jodio e dell'acido solforico si comporta come le Thespesia, il solfato d'anilina la colora in giallo d'oro intenso.

5°. Sida Retusa; malvacev molto diffusa nell'India, fornisce una fibra lunga da 8 decimetri ad 1 metro. La soluzione di jodio la colora in bruno provocando in pari tempo come una punteggiatura verde nera: coll'aggiunta di acido solforico il color verde si fa ancor più manifesto. Trattata con solfato d'anilina ia fibra prende un color giallo carico tendente in certi punti al verde.

6°. Urena sinuata e la sua parente l'Urena lobata danno fibre paragonabili in finezza a quelle del lino. La soluzione di jodo la colora in giallo d'oro che si altera di poco coll'aggiunta dell'acido solforico : il solfito d'anilina la colora in giallo d'oro.

7°. Lasiosiphon speciosus; la fibra di questa pianta non ha finora ricevuto molte applicazioni, ma le sue proprietà possono essere vantaggiosamente utilizzate per fabbricare cordami, tessuti grossolani e carta. La carta ottenuta col dasiosiphon assomiglia a quella giapponese che si prepara colle fibre della Broussonetia papyrifera. Trattata con soluzione di jodio la fibra di lasiosiphon prende una tinta verde oliva che volge al verde nerastro dopo l'aggiunta di acido solforico; il solfato d'anilina la colora in giallo isabella.

8º. Sterculia villosa, è già impiegata da lungo tempo nell'India per la fabbricazione di corde, calze ecc. lo jodio la colora in giallo d'oro, che l'acido solfòrico fa passare al verdastro : il solfato d'anilina la colora in giallo d'uovo.

9°. Holoptelea integrifolia, Kydia calycinia, Sponia Wightii, Banhinia Racemosa, Cordia Latifolia sono altre piante indiane che danno fibre tessili: la cordia latifolia è coltivata estesamente perchè il suo frutto è molto gustato dagli indigeni. Il loro modo di comportarsi coi reagenti è analogo a quello delle fibre summentovate.

6. Una colla per stoffe di cotone che risultò molto economica in alcuni stabilimenti di tessitura meccanica del cotone è la seguente che fu analizzata dal Dr. Finch e di cui egli da la seguente ricetta : si saponificano 2 p. di soda caustica con 4 fino a 5 p. di olio di palma e la necessaria dose di acqua; finita la saponificazione si scioglie la massa in acqua e vi si mescolano 30 p. glicerina di 30° Becz. Nella miscela fredda si agitano 8 p. di amido di frumento e vi si aggiunge acqua fino a fare il peso di 400 : l'aggiunta di una lieve dose di acido fenico protegge la miscela dalla putrefazione, però è a consigliarsi di non prepararne forti quantità ad un tratto se non si possono impiegar subito : bisogna tenerla al freddo e agitarla di tempo in tempo. Per usarne si impiegano sopra 50 chilog, di amido di patate da tre a quattro chilog, di colla a seconda delle qualità del tessuto, si fa bollire la miscela nella apposita pentola insieme alla necessaria quantità di acqua. (Deutsche Ind. Zeit. 338.) 7. Macintosh prepara una massa impermeabile all'acqua (patente inglese) aggiungendo ad una soluzione di  $\frac{1}{4}$  p. di resina polverizzata in  $\frac{1}{4}$  p. olio di ricino, 4 p. di nero fumo, e mescolando il tutto fino ad ottenere una massa plastica densa che viene poi spalmata sul tessuto.

J. A. Carteron in Lille ed E. Rimmel in Londra ottennero in Inghilterra una patente per un processo avente del pari lo scopo di rendere le stoffe impermeabili all'acqua. Questo processo consiste nel mescolare circa 40 chilog. di solfato magnesico con circa 4 chilog. acido oleico e 7 litri d'alcool (sic), nel comprimere fortemente la massa che si depone col riposo della miscela, e nel sciogliere quindi  $\frac{1}{2}$  fino a  $\frac{3}{4}$ chilog. di questo deposito in circa 30 lit. d'acqua quando si ha bisogno di servirsene.

8. La preparazione di carta pergamena esige secondo Campbell minor cura nella concentrazione dell'acido e nella durata dell'immersione se si comincia coll'immergere la carta in una soluzione concentrata d'allume; dopo di ciò si immerge la carta nell'acido solforico; l'allume protegge contro la troppo energica azione dell'acido solforico. (D. Ind. Zeit. 1871-288).

9. L'alizarina artificiale che i fratelli Gessert in Elberfeld fabbricano ora su grande scala, è impiegata nelle stamperie di cotone in Germania, Alsazia, Austria e Russia. Si trova in commercio sotto forma di una pasta che contiene 10 per 100 di materia colorante secca, d'alizarina è destinata a diventare un eccellente colore a vapore : essa conviene specialmente per la produzione di un bel rosso : per la stampa in rosso serve bene la seguente miscela

- di 25 p. pasta d'alizarina a 40 per 400 materia color. secca
  - 40 · acido acetico 8º B.
  - 10 olio d'oliva

ł

ŧ

quando la massa è diventata omogenea si aggiungono 3 p. di acetato di calce sciolto (rapporto di 1 a 4) e 45 p. di una soluzione roncentrata di gomma. Poco prima di stampare si aggiungono 7 parti di acetato d'alumina; le pezze stampate vengono asciugate, quindi sottoposte ad un getto di vapore per 2 ore.

L'alizarina può gareggiare coll'estratto di robbia e coi così detti fleurs de garance se si tratta di ottenere tinte pure. (D. Ind. Zeit. 1871-276).

10. La trasformazione dell'indaco bleu in indaco bianco avviene secondo Boettger, in modo semplicissimo se si fa bollire con stannato di soda l'indaco ridotto in polvere fina, il li quido, ottenuto deve essere conservato al riparo dall'aria.

(ibidem 308)

14. Ai signori Aguiar e Baeyer come pure al prof. Wartha riusci il trovare parecchi solventi pel l'indaco. Il Dr. Jacobsen comunica da Berlino di aver trovato che il nitrobenzol scioglie pure benissimo l'indaco che lo colora in violetto bleu. Inoltre questa materia colorante può sciogliersi, secondo Jacobsen, alla temperatura dell'ebollizione nell'olio di ricino, acetone, clorale idrato, olio di resina, balsamo Copaire, alcool amilico. La soluzione appare tanto più rossa quanto più elevato è il punto d'ebollizione del solvente. (D. Ind. Zeit. 1871-338)

42. É noto che Kolbe e Schmitt alcuni auni or sono scaldando una miscela di fenol con acido ossalico e solforico ottennero una materia colorante rossa che venne poi impiegata nell'industria a posta in commercio sotto il nome di aurina o corallina gialla. Ciò che vi è di nuovo intorno a questa sostanza, è che fu scoperto che il prodotto commerciale è una miscela di diversi corpi dai quali la materia colorante può essere separata allo stato puro. Questa materia colorante, si trasforma in una combinazione incolora sotto l'influenza degli agenti di riduzione. Se l'aurina pura viene scaldata con polvere di zinco si ottiene benzina ed altri corpi che hanno un punto di ebollizione più elevato. (D. Ind. Zeit. e Berichte der D. Chemis. Ges. 1871).

43. Sottoponendo all'azione dell'alcool stoffe tinte in rosso turco Wartha ne estrasse

materie grasse e simili a sapone mentre rimaneva per residuo una materia grassa insaponificabile. Dopo il trattamento con alcool, l'etere estrae un corpo stabile di un magnifico scarlatto che gareggia in vivezza coi colori d'anilina e che l'esperimentatore considera come la causa del fuoco delle stoffe tinte in posso turco: separato dal grasso mediante un reiterato trattamento con alcool, il corpo in discorso si presenta come una materia grassa resinosa completamente insolubile nell'acqua poco solubile in alcool, solubile in etere, e solfuro di carbonio.

Wartha sta continuando le sue ricerche su questo argomento.

(Dingler's Polyt, Journ, fas. 6-505).

14. Una questione di un certo interesse pratico è quella relativa al modo di togliere i colori d'anilina dai cenci di stoffa di mezza lana, lana e seta che devono essere lavorati una seconda volta. Il Dr. Reimann se ne occupò recentemente ed i risultati del suo lavoro meritano di essere ricordati. Base fondamente del suo processo di decolorazione dei cenci tinti con colori d'anilina è il fatto ben conosciuto che questi ultimi sotto l'influenza di una corrente di idrogeno si trasformano in combinazioni incolore : il mescolare quindi con zinco e acido cloridrico od acetico le stoffe da scolorarsi corrisponderebbe benissimo allo scopo, Reimann, ha però trovato che conviene meglio adoperare un'altro corpo riducente e suggerisce perciò il cloruro di stagno, in alcuni casi per altro il cloruro di stagno è insufficiente, in allora il cianuro di potassio è secondo le osservazioni di Reimann il mezzo più efficace di de coloramento.

Nell'uso del cianuro di potassio si debbono usare per altro certe cautele, poichè esso è un potente veleno.

Questo metodo di trattamento delle stoffe tinte con anilina può essere impiegato anche in tintoria con vantaggio quando per esempio si tratti di scaricare alquanto una tinta troppo intensa ottenuta con colori d'anilina. (Fârber Zeit. 1871, N. 24-25.)

15. Sciogliendo acido molibdico a caldo nell'acido solforico concentrato fino a saturazione si ottiene un liquido limpido incoloro una specie di acido conjugato (acido solfomolibdico). Scaldando poi questo corpo in una capsula di porcellana o in un matraccio di vetro fino a che incominciano a sviogliersi vapori bianchi, e aggiungendo quindi a poco a poco una certa quantità di alcool assoluto si produce immediatamente una magnifica colorazione bleu che può servire immediatamente per la tintura di lana e seta : la tintura riesce senza il sussidio di mordenti.

(Polytech. Notizblatt 1871. N. 10.)

16. Per le tintorie in cui si tinge in rosso turco su una certa scala C. L. Pfundheller nel giornale «Wollengewerbe» 1° sem. 1871 raccomanda il seguente metodo il quale, ben impiegato, produce quel bel lustro che non si potrebbe altrimenti ottenere colla cocciniglia. Per una pezza di panno del peso di 10 chilg. si sciolgono 56 gr. di fucsina diamante con 500 gr. glicerina, si filtra e nel frattempo si scalda acqua pura in una caldaja di rame. La soluzione di fucsina viene aggiunta al bagno in cui si introduce in pari tempo 256 gr. acido picrico e 128 gr. soda cristallizzata. Dopo 15 minuti di ebollizione si introduce nel bagno il panno inumidito e dopo 1/2 ora di agitazione si scalda fino a bollire : scorso questo tempo la tintura è completa. Il colore rimane più vivo se invece di lavare il tessuto lo si porta immediatamente all'essiccatojo. Col medesimo bagno colorante si può continuare a tingere.

17. Armand Müller di Zurigo impiega per stampare in nero d'anilina una pasta che si prepara con 20 gr. clorato di potassa, 40 gr. solfato di rame, 16 gr. sal ammonico, e 40 gr. di cloridrato d'anilina; queste sostanze vengono sciolte in 100 centimetri cubi d'acqua: la miscela è scaldata a circa 60° C. e quindi tolta dal bagno maria; dopo alcuni istanti la massa si gonfia mentre si svolgono vapori irritanti: quando dopo questo trattamento non si sia manifestato color nero bisogna ripetere il riscaldamento a 60°: dopo un riposo di due giorni e il successivo accurato lavaggio con acqua la pasta è pronta per l'uso: però bisogna prima mescolarla colla dovuta dose di albumina. L'uso di questa pasta per stampare in nero dovrebbe estendersi assai grazie alla intensità del colore ed al suo buon mercato.

1

ie.

1

1

ł

t

1

ł

1

### (Chemisches Centralblatt 1871 N. 18)

48 il rosso detto di Magdala è una materia colorante derivata dalla naftalina; le tinte che essa produce sulla lana e sulla seta sono bellissime: è noto il singolare fenomeno di dicroismo presentato dalla soluzione del rosso di naftalina. L'impiego per altro di questa interessante e pregevole sostanza è limitato dall'elevatezza del prezzo che è di 1000 fr. il chil. Secondo Reimann il mezzo più conveniente di impiegare il rosso di Magdola per tingere la seta consiste nel scioglierlo dapprima in alcool concentrato, mescolare la soluzione con acqua, portare all'ebollizione, aggiungere acido solforico e quindi filtrare attraverso un filtro di lana. Per tingere la seta s' impiega un bagno già usato di sapone, vi sl aggiunge un acido, si scalda a 40° C. e quindi si immerge la seta avendo cura di agitarla continuamente

#### (Färber Zeitung 1871 N. 26).

19. Onde estrarre l'antracene ed analoghe sostanze dal catrame di carbon fossile Brönner e Guskow (patente bavarese) distillano il catrame stesso coll'ajuto di vapore surriscaldato in una storta a gaz e conducono i vapori lungo un tubo di grande diametro in un primo condensatore donde si può cavare l'antracene greggio di prima condensazione.

I gas che non si condensarono nel primo apparato si condensano in un secondo condensatore e i restanti o sono raccolti in un gasometro, o dispersi, oppure anche utilizzati come combustibili. (Dingler's Polyt. Journal 1871. Heft. 5 545).

**20.** Onde ottenere un bel color bruno sulla seta si procede secondo la Färber Zeitung nel medesimo modo che sulla lana: per 50 chil. seta si fanno bollire  $1 \frac{1}{2}$  fino a 2 chil. di curcuma con acqua, si tratta poi il liquido con acido solforico e si tinge la seta nel bagno bollente a cui si è inoltre aggiunto la dose necessaria di carminio d'indaco e di orcanetto: si continua l'immersione finchè si ottiene il colore cercato, e si rammollisce infine la seta in un bagno di potassa ed olio. Questo modo di tintura è praticato nelle tintorie francesi e fornisce bellissime gradazioni di tinta.

21. Il processo di tingere in nero la seta rendendola pesante si basa sull'impiego del nitrato di ferro come mordente e dell'acetato basico e neutro di piombo. Il bagno di acetato basico di piombo si prepara sciogliendo 40 chil. di litargirio in 2 a 2  $\frac{1}{2}$  chil. acido pirolignoso e tant'acqua che basta a dare alla soluzione la densità di 44 a 45° B. Onde ottenere l'acetato neutro si impiega una maggior dose di acido acetico. La lana da tingere (ben cotta con sapone e lavata) viene poi immersa nel bagno di nitrato di ferro e quivi abbandonata per  $\frac{1}{4}$  d'ora, dopo di che la si espone all'aria onde completare l'ossidazione del ferro: quando si è sicuri che la seta è ben imbevuta del mordente di ferro la si lava in acqua corrente; intanto si prepara il bagno di tintura con estratto di legno bleu, quercitrone (oppure legno giallo), si agita vivamente e dopo di aver portato la massa a  $24^\circ$  R. si aggiunge alquanto vitriolo di rame: poi si introduce la seta in questo bagno colorante : così esso perde di peso: il successivo bagno di acetato basico di piombo ripara questa perdita ad usura: la temperatura deve essere di 45 a 50 R: infine si sottopone la seta così trattata ad una corrente di idrogeno solforato che completa l'annerimento.

#### (Muster Zeitung, 1871 N. 17.)

22. Vengono oggidì posti in commercio per la tintura della lana diversi mordenti di cui si vanta pomposamente la grande efficacia. Gli industriali devono tenersi in guardia contro tutte le declamazioni di questo genere perchè molte volte non sono che maschere della frode. Uno fra gli altri dei mordenti oggidì più decantati venne analizzato e risultò non essere altro che una miscela di 40,21 per 100 di sal comune, 8,77 per 100 sale ammonico, 6,44 per 100 solfato di allumina, 38,8 per 100 di carbonato d'ammoniaca, 4,17 per 100 acqua ed 1,31 per 100 acido tartrico.

Bişogna quindi andar cauti nell' acquisto di mordenti; la medesima cautela devesi 89



usare quando si tratta di surrogati del cremor tartaro; ben di spesso si compera in sua vece del bisolfato di potassa o di soda i quali certamente agiscono in molti casi come il cremortartaro ma costano però assai meno. (D. Ind. Zeit. 1871-316).

33. Dacchè l'industria chimica' si impossessò dell'alizarina artificiale si introdussero in commercio due preparati : a) alizarina pura per gli articoli rosa e violetto invece dei fleurs di garance; b) una miscela di alizarina e porporina che fornisce un magnifico giallo rosso ed un bel color bruno. La pasta d'alizarina artificiale ora posta in commercio contiene il 40 per 400 di alizarina pura ; sopra questa base Reimann dà le seguenti indicazioni per comporre paste colorate per stampare stoffe, e noi vogliamo qui riferirne alcune:

Miscela per stampare articoli in rosa e rosso

2500 gr. alizarina, 8000 gr. di sostanza per ispessire, 500 gr. acetato d'alumina 10° B., 250 gr. acetato di calce 16° B.

4000 gr. alizarina, 10 lit. di sostanza per ispessire, 300 gr. nitrato d'alumina di 15° B., 600 gr. acetato d'alumina 10° B., 400 gr. acetato di calce 16° B.

NB. La sostanza impiegata per ispessire la pasta è una miscela di 6000 gr. amido di frumento, 20 lit. d'acqua, 4 lit. ac. acetico 6° B., 10 lit. colla di dragante (64 gr. dragante per litro) e 1500 gr. olio d'oliva.

Chi desiderasse conoscere il modo di procedere nell'applicazione delle suddette ricette come pure delle altre che qui abbiamo taciuto troverà le desiderate informazioni nella Muster Zeitung 1871 N. 30.

**14.** Blumer Zweifel che si occupò per lungo tempo del modo di ottenere un bel bleu e violetto sul cotone ottenne recentemente una patente per un bleu d'anilina da stamperia il quale gareggia in purezza con quello d'indaco. Egli lo ottiene facendo una colla con 100 gr. amido ed 1 lit. d'acqua ed aggiungendo poi 40 gr. clorato di potassa 3-4 gr. vitriolo di ferro, 40 gr. salammoniaco : durante la miscela si scalda. Alla pasta omogenea così ottenuta si aggiungono poi, dopo il suo completo raffreddemento 60 gr. di cloridrato d'anilina; appena che questo sale si è sciolto si stampa. La stoffa stampata viene quindi ossidata, poi è fatta passare per un bagno leggermente alcalino ed allora compare la tinta bleu. (Färber Zeitung 1871, N. 39).

25. Il processo di fissare il verde d'anilina al jodio sull'alpacca indicato dalla Musster Zeitung N. 34, 1874 e nel quale si impiega ad un tempo ammoniaca e silicato di potassa devesi considerare come irrazionale; lo stesso effetto si ottiene completamente immergendo la lana in una soluzione di verde d'anilina a cui fu aggiunto alquanto ammoniaca. Il verde d'anilina può essere fissato sulla lana sia col vetro solubile che colla soda caustica, ipoclorito calcico ed in generale con ogni liquido alcalino; ma il liquido che si presta meglio è l'ammoniaca. Finchè non si conobbe questo fatto il vetro solubile veniva impiegato qua e colà nelle tintorie.

26. In una lunga memoria sulla caseina e sul glutine pubblicata nel Bullet. de la Soc. Ind. de Mulhouse 1874 p. 103 Schlumberger parla di un nuovo modo di ispessire i colori per la stamperia e che consiste nel mescolare in certe proporzioni la caseina colla magnesia. Per la preparazione si procede nel modo seguente : si mescola 1 chilog. di caseina in polvere con 75 gr. magnesia calcinata e 4 lit. d'acqua: dopo 12 ore di riposo si aggiunge alla massa ispessita una soluzione di 300 gr. barite caustica in 3 litri d'acqua a 35° C. e si agita finchè tutta la miscela sia diventata omogenea. Onde preparare i colori per la stampa non si ha che a mescolare i colori in polvere colla miscela precedente: il tutto insieme contiene 125 gr. di Caseina per litro; paragonando i risultati ottenuti dai colori a caseina con quelli presentati dai colori ad albumina (del pari a 125 gr. d'albumina per litro) si trova che i primi sono molto migliori. Schlumberger accenna nella sua memoria a molti migliori particolari che la strettezza dello spazio ci costringe ad omettere, benchè noi li crediano assai utili ed interessanti per chi si occupa di questo ramo importante di industria che è la stampa dei tessuti.

**17.** Per fissare colori d'anilina sul cotone Armand Müller in Zurigo impiega due processi i quali secondo le di lui asserzioni forniscono eccellenti risultati; l'uno consiste nel far bollire il cotone in acqua avente in soluzione un po' di soda, nel lavare poi bene il cotone e farlo quindi passare in un bagno di permanganato di potassa fincbe il cotone stesso ha preso un color bruno caffè in conseguenza dell'ossido di manganese che vi si è deposto sopra: dopo di ciò si fa passare per un bagno tiepido di cloruro di stagno e si continua l'immersione finchè il colore si è sbiancato per la deposizione di ossido di stagno sulla fibra: oppure si può sostituire al permanganato il solfato di ferro ma in tal caso si deve pur trattare il cotone con una soluzione di calce; poscia si lava in ambedue i processi e il cotone lavato è immerso infine in un bagno di silicato di soda; dopo queste operazioni il mordenzamento della fibra è completo e si può progredire alle operazioni di tintura coi bagni di colori d'anilina. (D. Ind. Zeitung 1871-638).

28. I semi di cotone, come tutti sanno, forniscono un olio di sapor dolce, non siccativo composto specialmente di oleina e palmitina (Slessor). Per riguardo alla sua utilizzazione industriale l'olio di semi di cotone è da porsi a fianco dell'olio di sesame e di ulivo. Già da qualche tempo esso viene spedito dall'Inghilterra e dalla Francia in Italia dove viene mescolato con olio d'oliva e venduto ed esportato per tale. Il solo inconveniente presentato dall'olio di semi di cotone è la sua colorazione bruna che lo rende sgradito alla vista. Molti tentativi furono fatti dagli industriali onde decolorarlo ed anche recentemente il prof. Fluchiger espose il risultato degli esperimenti che egli ha su questo proposito istituito: sembra che il miglior modo di togliere all'olio di semi di cotone la materia colorante che vi è contenuta è il trattamento con alcali. In quest'operazione si separa come prodotto accessorio un bel coore viol-tto che può forse ricevere qualche applicazione in pratica. Il solfuro di carbonio può anche servire alla depurazione dell'olio di semi di cotone ma il prodotto che si ottiene non può gareggiare coll'olio di colza e d'oliva.

. (Jahrb. für Pharm. 1871 e D. Ind. Zeit. 1871-335).

Nota — All'ultima esposizione di Londra Rose e Gibson di Londra esposero olio di semi di cotone e carta ottenuti da semi di cotone. Sul processo impiegato si sa solo questo, che cioè mediante un apposito apparato si separa il nocciuolo del seme, e mediante il trattamento con alcali caustici si scioglie il cotone che vi è aderente: quindi si lava e si imbianca. Secondo i calcoli fatti il raccolto di cotone del corrente anno avrebbe potuto fornire 3,4425,000 chil. di olio greggio del valore di 67 fr. 50 al quintale.

**29.** Tissandier comunica d'aver trovato che l'olio di palma viene talvolta falsificato con acqua: il Dr. Hager osserva a questo proposito nella Pharm. Centralhalle che in un caso di falsificazione che a lui si presentò si trova nientemeno che 57 per 400 di acqua, tuttavia egli osserva che l'acqua non è aggiunta tale qual'è all'olio ma bensi allo stato di colla d'amido con circa 1 per 400 di alcali caustico, imperocchè l'olio in esame riduceva energicamente il liquido cuprammonico e l'esame microscopico permetteva inoltre di ravvisare le cellule lacerate dei granelli d'amido.

ł

.

(D. Ind. Zeit. 1871-409).

30. Il così detto ebano artificiale viene fabbricato in grande negli Stati Uniti d'America col seegras trattando quest' ultimo per 2 ore con acido solforico allungato, quindi asciugando la massa e polverizzando: 60 p. della medesima vengono poi mescolati con 5 p. soluzione di gomma e di una soluzione di 5 parti guttaperca e  $2 \frac{1}{2}$  p. cautchuc nella nafta; a tutto ciò si aggiunge infine 5 p. di resina polverizzata; si scalda l'impasto a circa 150° C. Questo processo si assomiglia a quello usato in Francia per ottenere la balena e l'ebano artificiali. (D. Ind. Zeitung. 1871-378).

34. La sempre crescente diffusione degli oggetti in cuolo diede recentemente una certa importanza all'industria del cuoio artificiale che viene esercitata su una certa scala nella Germania in ispecie. L'imitazione del cuoio riesce per mezzo della galvanoplastica. Si prepara una copia di una bella pelle naturale e cosi si ottiene un esatto facsimile della superficie della pelle stessa. Il modo più recente di ottenere questa impronta consiste nell'operare la deposizione del metallo sopra un grosso cilindro il quale poi riproduce sull'impasto o sulla pelle che gli si fa passar sotto, un'impronta assai più esatta di quella ottenuta col metodo antico. (D. Ind. Zeit. 1871-398).

32. Tavolette di carne secca che possiedono un valor nutritivo maggiore di quello dei preparati del medesimo genere sono preparate dal Dr. H. Reinsch di Fürth in Baviera nel modo seguente: Carne magra di manzo o vitello è tagliata a pezzetti e quindi scaldata in una stufa a 400° C. Dopo breve tempo questi pezzetti si possono polverizzare; durante la polverizzazione si aggiunge sale. D'altra parte si prepara una miscela di 475 gr. grasso, 320 gr. farina di segale, e la si mescola colla polvere di 4 chilg. di carne ottenuta come sopra; si agginngono infine 64 gr. sale. si cola poi la massa in scatole di latta essa si conserva a lungo. (D. Ind. Zeit. 1871-278).

33. In una delle precedenti riviste fu fatto denno del metodo dei colonnello austriaco v. Paradis onde imbevere di sostanze antisettiche i legni che si vogliono conservare. I particolari relativi a quel processo ci sono ancora ignoti perche il suo inventore mantiene ancora il più assoluto segreto. Ora abbiamo sott'occhio il risultato di alcuni esperimenti di A. Müller; secondo tali esperimenti parrebbe che i legni imbevuti di fosfato di soda (soluzione 7, p. 400) e di sapone di soda e vitriolo di rame resistono meglio, di quelli preparati diversamente, poi vengono in ordine di conservazione quelli imbevuti di catrame misto a creozoto, quelli limbevuti di vitriolo di ferro e vetro solubile (soluz. separate), quelli con sapone, cloruro d'aluminio, quelli con cloruro di zinco, quelli con vitriolo di rame e infine quelli con sublimato corrosivo.

(D. Ind. Zeitung 1871-445)

34. Ormai tutti sanno che si impiega il legno nella fabbricazione della carta. La ricerca della fibra legnosa in quest'ultima è ben spesso l'oggetto di indagini. Il reagente che sovente fu impiegato in tale circostanza è il solfato d'anilina; la fibra legnosa e la carta fatta con legno acquistano quasi immediatamente un color giallo in contatto del suddetto rea gente. Ma la reazione suindicata non è caratteristica della fibra legnosa: anche ia canape, la jute ed altre fibre si colorano in giallo in presenza del solfato d'anilina. Il Dr. Wiesner, di cui noi nella presente rivista abbiamo già ricordato alcuni pregevoli lavori esperimentali, dichiara che l'unico mezzo per constatare con certezza la presenza del legno'nella carta è l'analisi microscopica e in conforma di ciò porta il fatto che in molte carte di legno da lui indagate le quali non ingiallivano a contatto del solfato di anilina, il microscopio gli indicò in modo sicuro la presenza della fibra legnosa.

Chi desiderasse conoscere il modo di condurre l'analisi microscopica nel caso ora menzionato e in altri consimili, troverà più ampie spiegazioni nella memoria originale. (Ding. Polyt. Jour. 1871 heft. 2 157).

35. Thurgar e Capon fecero patentare in Inghilterra un loro processo di fabbricazione della carta colla fibra di una pianta marina che cresce nel sud dell'Europa e si chiama *Cineraria marittima*. Questa pianta o si implega sola oppure mescolata con paglia legno od altro.

36. Molte varietà di carta da lettere color rosa chiaro e scuro sono ora poste in commercio e facilmente vendute : la pasta di carta di cui son fatte è di qualità inferiore e si tinge in rosa solo per mascherare il suo deficiente candore; il colore implegato è tolto dai residui arsenicali dei colori d'anilina; infatti poste nell'apparecchio di Marsh forniscono un ricco deposito di arsenico Così pure sono arsenicali e quindi velenose certe buste da lettera il cui interno è colorato in verde, e chi le implega deve guardarsi dal toccarle colla lingua onde rammollire la gomma che ne riveste l'orle.

Anche certe carte di tappezzeria color rosso carico sono ricche di arsenico; la quantità contenutavi è tanto grande che al solo bruciarle si riconosce la flamma smorta coll'odore alliaceo caratteristico dell'arsenico: questa semplice prova può essere eseguita da chiunque vuole impiegare tappezzerie rosse; in caso di dubbio è a consigliarsi un'indagine chimica.

37. Abbiamo sott'occhio una lunga polemica intorno all'argomento dei solfanelli senza fosforo di cui in una precedente rivista abbiamo tenuto parola: noi ci riserviamo di ritornare di nuovo su questa questione quando essa sarà sciolta; intanto chi volesse stare al corrente della medesima può trovare ogni informazione nel periodico. (Ind. Zeit. 1871, 317, 307, 418.)

38. Malgrado il divieto di conservare il tabacco da naso di foglie entro pacchi rivestiti di piombo o con foglie di stagnola ricche di piombo, si continua a seguire l'antica abitudine di usare piombo pei pacchi di tabacco. L'indagine chimica eseguita sopra una varietà di tabacco tedesco mostrò che esso quantunque rivestito di stagnola conteneva 0,73 p. di piombo. La dannosa conseguenza della presenza di piombo nel tabacco è mostrata dal fatto che un signore di Würzburg che usava abbondantemente la varietà di tabacco succitata soffre di avvelenamento cronico di piombo (intorpidimento dei muscoli) (D. Ind. Zeit. 1871 409.)

39. Polchè parliamo di falsificazioni non possiamo tacere quella che di tutte è la più colpevole cloè la falsificazione degli alimenti. W. Morris tenne su di ciò recentemente una lettura presso la Società Lett. e Scient. di Manchester. Secondo Morris la falsificazione della farina e del pane con allume è ora alquanto diminuita ma in sua vece si va estendendo un'altra assai più dannosa, quella cioè con solfato di rame. Il caffè viene falsificato con cicoria in proporzioni enormi, di 47 prove analizzate solo 18 erano genuine, la cicoria stessa poi è falsicata con frumento torrefatto, fagiuoli, segatura di legna torrefatta ecc. il cacao è falsificato con zuccaro, amido grasso, ocra gialla, sego: la senape è falsificata con farina da  $\frac{1}{2}$  a  $\frac{3}{4}$  del suo peso, il colore si rialza con curcuma, e il sapore con pepe di Cajenna: il pepe infine è alterato con sabbia, terra, gesso e impurità d'ogni maniera.

#### (D. Ind. Zeit. 1871-455)

40. A proposito della falsificazione del caffe abbiamo sott'occhio l'analisi che A. Müller fece di una varietà commerciale detto Caffè-Rio: esso conteneva, caffè avariato 3ª qualità 73,19 per 100. Amido ed impurità 10,32 per 100. Destrina, zucchero 3,05 p. 100 Grasso, materie albuminoidi 2,34 per 100. Acqua e materie coloranti 12.10 per 100; questi numeri mostrano che quasi il 28 per 100 del caffè in questione era composto di materie estranee. Muller soggiunge che la falsificazione è stata fatta con pane: con ciò si spiegherebbe la presenza di amido, zucchero, destrina, materie albuminoidi da lui constatata. (Ch. Centralblatt 1871).

41. Tessié du Mothay di cui in queste riviste abbiamo già comunicato diversi lavori, fece patentare in Inghilterra il suo processo di trattamento del cloruro di manganese. Il cloruro di manganese che si produce durante l'azione dell'acido cloridrico sul manganese viene in questo nuovo processo scaldato al calor rosso scuro in una storta e sottoposto all'azione del vapor d'acqua nel che si produce acido cloridrico mentre si rigenera l'ossido di manganese.

Onde constatare poi il valore in cloro dell'ipoclorito di calce commerciale Herreshoff d'America propone un metodo di analisi che secondo iui è preferibile a quelli comunemente impiegati. Questo metodo si basa sul fatto che trattando l'ipoclorito di calce con un eccesso di cloruro di stagno in soluzione acida tutto il cloro attivo dell'ipoclorito serve a trasformare il cloruro di stagno in clorido secondo l'equazione:

 $(CaCl_2O_2+CaCl_2)+4HCl+2SnCl_2=2CaCl_2+2H_2O+2SnCl_4$ 

Il cloruro di stagno in eccesso che rimane nella soluzione viene dosato con una soluzione normale di bicromato di potassa, e il numero che lo rappresenta è sottratto da quello del cloruro originariamente impiegato, il residuo rappresenta la quantità trasformata in clorido dall'ipoclorito di calce. I particolari del procedimento si trovano nell'*Ind. Zeitung* 1871-356-415.

Un altro metodo per l'analisi industriale dell'ipocloriro di calce si trova pure nel medesimo giornale 1871-434 e nel Polyt. Notizblatt 1871. N. 19.

42. All'esposizione di Londra testè chiusa erano esposte leghe di manganese contenenti 5 a 25 per 400 di manganese. Così una lega di zinco e rame con 45 per 400 di manganese, e detta manganoide viene raccomandata come un sostituto del pacíong, ed un'altra lega di stagno rame e manganese è raccomandata come metallo da cannoni.

43. Abbiamo già altra volta parlato delle singolari proprietà del bronzo con fosforo. Recentemente Dumas nell'Accademia di Parigi ha fatto su quel soggetto alcune comunicazioni che noi vogliamo ora riferire per sommi capi, il colore del bronzo di fosforo è più carico di quello del bronzo ordinario; la superficie di frattura si assomiglia a quella dell'acciajo, l'elasticità è maggiore di quella del bronzo ordinario, la tenacità e la durezza sono del pari assai più grandi. Ma la più pregevole qualità del nuovo metallo è questa che cioè variando i rapporti di peso dei suoi componenti si possono impartirgli nuove proprietà e renderlo adatto alle più disparate applicazioni. Le esperienze eseguite in Liegi confermarono queste asserzioni per quanto riguarda l'introduzione del bronzo di fosforo per farne cannoni, canne da fucile ecc. Anche nella costruzione di macchine il nuovo bronzo ha fatto buona prova di sè; così pure nella preparazione di oggetti d'arte. La facilità con cui si fonde, il suo gradevole colore, la sua resistenza contro gli agenti d'ossidazione lo rendono particolarmente appropriato a quell'ultima applicazione.

Noi racsomandiamo a coloro che si interessano di quest'argomento la lettura e lo studio della memoria inferita da Dumas nei Comptes Rendus 1871; agosto p. 530 e per più ampie informazioni il libro stesso pubblicato dagli scopritori del bronzo fosforato portante per titolo: Essais sur l'emploi de diverses alliages et specialement du bronze phosphoreaux pour la coulée des mataux par. M.N. Monteflore Levi e Künzel-Bruxelles 1870.

44. Un reagente molto sensibile pel fenol è l'acqua di bromo la quale aggiunta in eccesso ad una soluzione anche molto allungata di fenol da luogo immediatamente alla precipitazione alle stato floccoso di fenol tribromato; la precipitazione avviene ancora quando l'acqua, contiene solo  $1/4_{3.700}$  di fenol, mentre se si impiega comedi solito il clorido di ferro il limite di sensibilità è solo di  $1/2_{100}$ .

Landolt a cui si deve la scoperta di questo nuovo reagente indica anche il modo di procedere onde persuadersi se il precipitato ottenuto dall'acqua bromata è realmente dovuto al fenol. (Berichte der D. Ch. Ges. 1871 e D. Ind. Zeit. 1874-444)

45. Per la constatazione della presenza dell'ammoniaca il-Dr. Lex trovò una reazione la quale se non supera per lo meno eguaglia in sensibilità la ben conosciuta reazione di Nesseler. Se si trattano liquidi ammoniacali con fenol e se poi si aggiunge una soluzione di ipoclorito di calce si manifesta una colorazione verde ben distinta anche nel caso in cui il liquido esaminato era molto allungato.

(Atti del Congresso tenuto a Rostock nel 7mbre 1871.) 46. Una radicale riforma dei processi in uso per la depurazione del gaz illuminante fu proposta recentemente da Cleland in Inghilterra.

Il principio su cui si basa questa riforma è il seguente : se un getto od una cor rente di un fluido viene introdotta in un ambiente fluido, esso produce una seconda corrente intorno a sè stesso. Così se p. es. soffiamo colla bocca in un tubo ristretto che entra in un'altro più largo ed aperto alle due estremità, tutta la massa d'aria contenuta nel tubo estermo viene posta in movimento dalla corrente d'aria stabilita nel tubo interno mediante il nostro soffiare, e con ciò si effettua all'orificio inferiore

del tubo esterno un abbondante efflusso mentre all'orificio superiore avviene un corrispondente afflusso di aria. Questa azione fu detta induzione laterale, la corrente esterna, fu detta corrente indotta, il tubo esterno, tubo di induzione, il tubo interno, projettatore o tubo di projezione.

1

ĸ

Į

t t

ł

Noi omettiamo qui per mancanza di spazio di descrivere il modo in cui questo principio è praticamente applicato allo scopo di servire alla depurazione del gaz illunante. (Engineer 1871, p. 289.)

47. L'asserzione di Vogel di Monaco che il potere illuminante del gaz sia una funzione della sua temperatura è certamente nota a coloro che si sono occupati di tale argomento. Una commissione eletta dal *Board of Trade* in Inghilterra allo scopo di chiarire quella questione rinnovò le esperienze di Vogel ma non ne confermò i risultati : il potere illuminante del gaz fu lo stesso a 145° ed a 0°C. La commissione suddetta è d'avviso che un abbassamento di temperatura del gaz come pure un' abbassamento di temperatura dell'aria in cui il gaz viene abbruciato influisce sensibilmente sul potere illuminante. Ma per quanto si riferisce alla temperatura del gaz indipendentemente dall'atmosfera di combustione, la commissione inglese conclude che tanto il caldo come il freddo non esercitano alcuna influenza finche la composizione del gaz non viene alterata. (D. Ind. Zeit. 1871-386).

48. La società industriale dello zuccaro di barbabietole propose un premio di 1000 talleri pari a L, 3750 a chi risponderà alla seguente questione. Il ricavo in zucchero bianco cristallizzato dalle diverse varietà di zuccaro greggio di barbabietola non è in rapporto diretto colla polarizzazione del medesimo. Quale ricerca e quale calcolo deve farsi onde potar stabilire teoricamente il ricavo che un zuccaro greggio darà in zuccaro bianco raffinato. (I manoscritti devono essere fatti in lingua tedesca e diretti pel 31 gennajo p. v. alla direzione della società in Berlino)

L. GABBA D. F.

Bivista chimico-biologica del prof. OEHL. Dalle medicinische-chemische Untersuchungen herausgegeben von D. Hoppe-Seyler-4 Heft, Berlin 1871.

Azione del succo gastrico e dell'acqua sugli albuminoidi p. 463 e seg.

È noto come gli studi di Meissner sulla trasformazione degli albuminoidi per opera del succo gastrico, lo avessero condotto nel 1839 al risultato generale: che ogni albuminoide per opera di questo succo si trasforma in parapeptone, metapeptone e tre specie a, b, c di peptoni.

Il Parapeptone di Meissner precipita per semplice neutralizzazione del miscuglio digestivo e per ulteriore azione del succo gastrico, non si decompone ma si trasforma in dipeptone. Il metapeptone si ottiene riacidificando debolmente il miscuglio da cui si trasse il parapeptone. Il peptone a precipita da debole soluzione acetica per acido nitrico concentrato e ferro-cianuro potassico. Il peptone b in soluzione acetica forte non opaca per acido nitrico, bensì per ferrocianuro potassico. Il peptone c non opaca nè per l'uno nè per l'altro. Ulteriori operazioni dimostrarono che il parapeptone, identico all'acidalbumina, si trasforma in peptone per ulteriore azione del succo gastrico e che il metapeptone non è forse che parapeptone incompletamente precipitato in causa della facilità con cui gli albuminoidi si combinano tanto cogli acidi. quanto cogli alcali.

In seguito a ricerche già precedentemente fatte da Gmelin, Wöhler, Vogel e Mulder, Meissner studiò anche l'azione spiegata cogli albuminoidi dall' acqua bollendo bene, caseina sintonina per varii giorni in questo liquido a pressione ordinaria. Da questo trattamento ottenne una sostanza precipitante per debole inacidimento, che egli considera analoga al metapeptone; un'altra sostanza non precipitante per acidi, ma per alcool, che considera unaloga al peptone e finalmente acido lattico e creatina.

Da queste ricerche si è pure occupato Lubavin, che adoperò della caseina, precipitata con acido acetico e depurata (non mai però perfettamente) dagli adipi con alcool ed etere. In una prima serie di ricerche Lubavin si occupò di studiare: prodotti della digestione della caseina nel succo gastrico artificiale, che egli prepara isolando e dilavando nell'acqua la mucosa gastrica di majale appena ucciso, tagliuzzandola quindi e mettendola a digerire per 24 ore a temp. ord. in 1/2 litro di acqua contenente 0,3 0/0di acido idroclorico. Dopo 24 ore filtra e tratta ancora il residuo nello stesso modo con acido idroclorico.

In questo succo gastrico artificiale digerendo a  $40^{\circ}$  della caseina secca, questa diminuisce dapprima rapidamente per meno, finche verso l'11 giorno non subisce più alcuna sensibile diminuzione e si riduce ad una massa grigiastra, gelatinosa, simile a colla d'amido, mentre il liquido filtrato è giallo e contiene oltre a peptoni tirosina e leucina. Trattando la massa grigiastra con una soluzione di carbonato di soda, la massima parte di essa si discioglie, formando però un liquido assai torbido, che non passa per filtro. Agitando questo liquido con dell'etere si forma una spuma, che ritiene l'etere con rimarchevole schiarimento del liquido, il quale non ne forma più altra se venga riagitata coll'etere. Distillando a bagno maria per allontanare quest'ultimo e filtrando rimane sul filtro una sostanza brunastra. Volendo quindi considerare la residua massa, non digeribile della caseina, come dispeptone (Melssner), sarebbe esso scindibile in due sostanze, di cui l'una A solubile, l' altra B non solubile nel carbonato di soda.

La sostanza *A* combusta su lamina di platino e soda esala odora lontanamente analogo a quello delle brucianti sostanze proteiche, formando un carbone di difficile combustione. Contiene buona dose di fosforo e tracce di solfo. Si scioglie facilmente nel carbonato di soda, dando per questo e pel solfato di rame un colore azzurro-violetto, giallo per l'acido nitrico, più intensamente giallo aggiungendo soda e sensibile alla reazione di Millon. È insolubile a freddo nell'acido idroclorico mediocremente concentrato e alla tintura di jodio assume un color giallo che svanisce colla evaporazlone del jodo.

Se dal primitivo miscuglio digestivo, si separa il dispeptone, che dicemmo non più diminuire verso l'11 giorno, 'e lo si digerisce a  $40^{\circ}$  in altro succo gastrico artificiale, allora si mostra suscettibile di una ulteriore diminuzione, la quale non è per nulla ascrivibile alla sostanza B ed è invece intieramente ascrivibile alla sostanza A, come lo dimostra la separata digestione di queste due sostanze nel succo gastrico artificiale. Avviene infatti per la sostanza A una crescente rotazione del piano di polarizzazione che rimane invece per la sostanza B stazionaria al grado portato dai peptoni preesistenti nel succo gastrico artificiale per digestione della mucosa. Resosi una volta stazionario anche per la sostanza A il grado di deviazione del piano di polarizzazione, si ottiene come dal filtrato liquido del miscuglio digestivo della caseina, coll'acetato di piombo un precipitato, che mostrasi essere un miscuglio di adipi neutri con fosforo, e di altra sostanza pure fosforifera, che residua da ripetute estrazioni del precipitato con alcool ed etere, e che essiccata a 112 a 115° presentasi. in forma di fina polvere bianca-giallastra

All'analisi ha dato risultati che si accordano sensibilmente bene colla formola

La sostanza A è solubile nel carbonato di soda, nella soda caustica e nell'acqua d. harite. Inumidita coll'acqua assume una reazione debolmente acida e pare anzi agisca da acido debole facendo svolgere CO<sub>2</sub> dal carbonato di soda; la sua soluzione nell'acqua di barite depone all'ebollizione voluminosi flocchi bianchi, restando invece chiara la soluzione nel carbonato di soda. Dà un colore intensamente azzurre-violetto colla soda e col solfato di rame. Non è solubile in acido nitrico nè a freddo nè a caldo, benchè in quest'ultimo assuma una lieve tinta giallastra che si fa più intensa per la soda. È pure insolubile nell'alcool freddo e caldo. Alla distillazzione secca sviluppa un'odore abbastanza forte (che irrita gli occhi ed il naso e che non ha alcuna analogia a quello dei brucinati albuminoidi) e formasi un distillato oleoso, giallo, fortemente alcalino, mentre la sostanza spumeggia abbastanza e rilascia un rigonfio carbone. La sostanza non è certamente, secondo Lubavin annoverabile alle proteiche, avendone assai diverso il contegno e relativamente assai semplice la composizione. La sostanza B, vischiosa e leggermente brunastra, non si scioglie nell'acqua, ma forma in essa un liquido lattiginoso, che passa torbido e lento per filtro e che rilascia un po' d'adipe all'etere. Differisce questa dalla sostanza A perchè insolubile nel carbonato di soda, difficilmente ed imperfettamente solubile nella soda. Dà un color violetto al nitrato e solfato di rame e si colora in giallo molto più intensamente della sostanza A se bollita coll'acido nitrico. Contiene zolfo e traccie di fosforo, dà un instabile color giallo alla tintura di jodo e dà alla combustione l'odore proprio delle brucianti sostanze azotate.

A proposito di queste due sostanze nasce il dubbio, se rappresentino cumulativa mente un prodotto della trasformazione della caseina, che Meisser chiama dispeptone, ovvero se sieno semplicemente commiste alla caseina, ovvero anche (e ciò varrebbe soltanto per la sostanza B che ha un contegno analogo a quello degli albuminoidi) se sia un prodotto di trasformazione isomerico della caseina.

Comunque sia noi troviamo per la caseina ciò che Hoppe ha pur riscontrato per l'emoglobina e la vitelina : la combinazione cioè di un albuminoide con un'altro corpo che non appartiene agli albuminoidi. Questo risultato risponde contemporanemente alla dimanda sulla identità della caseina cogli albuminati ottenuti da altri albuminoidi. La maggior parte degli autori ammettono questa identità, la quale però diventa molto questionabile quando si pensi che la caseina contiene una sostanza fosforifera e che gli albuminati si ottengono anche da tali sostanze proteiche, le quali, come l'albumina, non contengono fosforo.

In altra serie di ricerche Lubavin si occupa di studiare l'azione dell'acqua sulla caseina e sull'albumina. A quest'uopo riscalda per 26 ore a 420 a 450° in pentola papiniana 400 gramme di albumina di siero (da liquido ascitico) aggiungendo 4 litro e mezzo d'acqua. Formasi un liquido d'odore di brodo, che ridotto a consistenza di siroppo ed agitato coll'etere, rilascia dopo la distillazione di questo, un residuo polverulento, solubile nell'acqua, volatile in parte alla combustione, in parte carbonizzabile con sviluppo di odore di sostanza animale. La soluzione acquosa da un color rosso se riscaldata in concorrenza del nitrato d'ossido di mercurio, e convenientemente trattata se ne possono trarre leucina e tirosina.

Quanto alla caseina, 20 gramme di questa sostanza cotta a  $120^{\circ}$  fu portata per 10 ore a 200° in concorrenza di 60 CC. di acqua in tubo di vetro chiuso a fusione. Forte pressione all'apertura del tubo con sviluppo di CO<sub>2</sub> e forte odore di amilamina. Il contenuto del tubo è un liquido bruno-giallastro, mentre alle pareti del tubo aderisce una crosta cristallina formata di leucina e tirosina e di una sostanza resinosa brunonerastra.

Era già antica idea di Tiedemann e Gmelin che nella digestione gli albuminoidi subissero una scomposizione analoga a quella dell'amido in destrina e zuccaro. Ricerche ulteriori, che non valsero però a fermare l'attenzione, avrebbero data qualche conferma a questa idea. Tali ricerche dipartono dalla osservazione di Mulder che trattando albumina e fibrina coll'acqua si ottengono dalla prima uno e dalla seconda

due prodotti, che sono più ricchi di ossigeno che non gli albuminoidi da cui derivano. Mulder ne conchiude che si tratti di uno processo di ossidazione, ma come com altri osserva Lubavin potrebbe anche trattarsi di una idratazione. Dappoichè essendo di  $22,5 \ 0/0$  l'ossigeno dell'albumina e  $26,8 \ 0/0$ , quello del tritossido di proteina della stessa albumina, e non trattandosi quindi che di un aumento del  $4 \ 0/0$  di O, quando questo aumento fosse devoluto all'addizione dell'acqua non dovrebbe aumentare che di  $0,5 \ 0/0$  la proporzione dell'idrogeno, aumento questo che cade nei limiti di errore delle stesse analisi di Mulder, il quale in due analisi fatte con metodi diversi trovò una variazione di  $0,7 \ 0/0$  nella proporzione d'idrogeno. Da questa circostanza e da un tale aumento dell'ossigeno che cade fuori dei limiti d'errore si spiega come Muider avvertisse quest'ultimo aumento e potrebbe darsi che non avesse avvertito quello dell'idrogeno.

Nella facilità con cui si disciolgono, si diffondono e precipitano, i peptoni presentano essi tali proprietà da lasciar credere che abbiano una composizione molto più semplice di quella degli albuminoidi da cui derivano ed avendo Lehmann e Meissner dimostrato che il tritossido di proteina ed i peptoni sono assai verosimilmente delle sostanze identiche, così, quanto si è detto dei peptoni potrà essere applicato anche ai prodotti della diretta azione dell'acqua sugli albuminoidi.

Ciò tanto più, quantochè oltre a queste due maniere di formazione dei peptoni se 'ne trovarono in seguito due altre. Quella di Hoppe di ottenere dei corpi peptonici trattando gli albuminoidi con acido idroclorico concentrato. Quella Kühene, che ottenne i peptoni dalla bollitura della fibrina coll'acido solforico diluito, mentre dalla digestione pancreatica otteneva pure dei peptoni, i`quali all'azione dei precipitanti e solventi mostravansi identici a quelli che derivano dell'azione della pepsina.

Si può quindi riassumere che i peptoni si formano dagli albuminoidi per azione dell'acqua, degli acidi forti e di due fermenti. Tutti questi mezzi d'insorgenza dei peptoni sono tali, pei quali si provocano in genere nella chimica organica le scomposizioni con assunzione di acqua.

Quanto alla leucina e tirosina è già noto da un pezzo la loro formazione per putrefazione o per azione di acido od alcali forti; più tardi furono trovati come prodotti patologici o fisiologici dall'organismo animale. Kühene le ottenue nella digestione pancreatica della fibrina e nelle or descritte ricerche si ebbero dalla digestione pepfica ed acquosà non che anche dall'azione dell'acido acetico. Astraendo quindi dalla putrefazione e dall'azione degli alcali, tutti i mezzi acconci a dare leucina e tirosina lo sono pure per la somministrazione dei peptoni senza con questo escludere la possibilità che ulteriori ricerche dimostrino la formazione dei peptoni anche nella putrefazione e nell'azione degli alcali.

Riassumendo queste considerazioni, emerge come probabile, per Lubavin, che in tutte queste scomposizioni degli albuminoidi non avvenga che una reazione principale, la quale ai diversi mezzi che la determinano, non diversifica se non per celerità e concomitanza di reazioni secondarie. La reazione principale sta nell'assunzione di acqua e nella scomposizione, che presenta due stadii, dei quali il primo è quello di formazione dei peptoni, il secondo è quello di formazione della leucina e tirosina con forse altri prodotti.

Sulla natura delle sostanze birifrangenti nelle fibre muscolari striate, p. 510.

Il Dr. Plósz avvicinasi a Krause nell'ammettere una esile membrana trasversale anisotropa in mezzo alla sostanza isotropa di Brücke.

Questa membrana differisce in ciò specialmente dai disdiaclasti, che essa resiste all'àzione dell'acido acetico. Applicando acido idroclorico a  $4~0/_0$  i margini della fibra muscolare si fanno dentati per gonfiamento dei disdiaclasti maggiore di quello delle membrane interposte. Prolungando l'azione dell'acido i disdiaclasti e tutti gli albuminoidi della fibra si disciolgono e si possono estrarre agitandola per qualche tempo in maggior copia d'acido; allora i margini della fibra si fanno dentati in senso alterno

per rientranza cioè del sarcolemma in corrispondenza dei disdiaclasti e per conseguente prominenza di esso in corrispondenza della trasversale membrana anisotropa.

La birifrangenza dei disdiaclasti si toglie coll'acido idroclorico, nè più essere con alcun mezzo restituita.

In favore dell'opinione di Krause, Plósz adduce delle osservazioni ch'egli fece sulle fibre muscolari embrionali dell'uomo e in quelle delle larve. Osservando la fibra a conveniente grado di sviluppo, essa presentasi, secondo Plósz, a guisa di un tubo a parete e a doppio contorno, il cui contenuto è formato di un liquido tempestato di granuli. La parete è birifrangente benchè non tanto come nella fibra formata. Il contenuto isotropo è attraversato da esili membrane, le quali stanno presso a poco alla stessa distanza a cui si trovano le stesse membrane nella fibra sviluppata e non contratta. Su varii punti si può osservare che queste membrane si continuano nella parete del tubo. Osservando le fibre vive si vede che nell'atto della contrazione il contenuto granuloso esce dalla lamata estremità della fibra, ma questo movimento di uscita si limita a quei tratto della fibra nel quale non esistono membrane trasversali le quali mettono un'ostacolo all'uscita della sostanza compresa fra queste membrane.

Le contrazioni di queste fibre sono sempre più deboli di quelle che si compiono in fibre già formate, trasmettendosi però in amendue sotto forma di onde di contrazione.

Queste osservazioni sono suscettibili di una doppia interpetrazione: che cioè le incomplete membrane trasversali rappresentino l'incipiente sviluppo dei disdiaclasti; ovvero che rappresentino invece le membrane di Krause e che lo spessore della parete del tubo rappresenti invece l'incipiente deporsi dei disdiaclasti alla interna periferia del medesimo. L'A. tiene più probabile la seconda di queste interpretazioni.

L'estrazione della sostanza dei disdiaclasti per mezzo dei reagenti non riesce. L'acqua, l'acido acetico, l'acido idroclorico, determinano una immediata coaugulazione, che rende invisibile il tutto; nè si ottengono immagini chiare se non osservando inconcorrenza del plasma muscolare o di una soluzione di cloruro di sodio.

Svolgentisi fibre muscolari vive non si ottengono che dalle larve d'insetti e nemmeno quivi con tanta frequenza. Per avere delle fibre muscolari in via di evoluzione dal vitello, bisogna trarie da embrioni della lunghezza di 2 a 3 pollici.

Dall'esposto si desume essere molto probabile la esistenza delle membrane trasversali di Krause, nè valere menomamente contro di essa le osservazioni di Hepperer il quale se da una parte mostrò che la indistinta linea che appare in grembo al disco birifrangente è un prodotto di riflessione, non dimostrò dall'altra che il disco unirifrangente da lui rappresentato oscuro non è pieno che di liquido e che in esso non esiste alcunchè di membranoso o di birifrangente.

Come già si disse, le membrane trasversali e i dischi dei disdiaclasti si comportano diversamente nel rapporto chimico. Le membrane trasversali si comportano come le aniste: non sono intaccate che debolmente dagli acidi, mentre invece rigonflano negli alcali e si sciolgono anche in soluzioni più concentrate dei medesimi. I dischi di disdiaclasti hanno invece un contegno loro particolare. Le soluzioni dei sali neutri, come il cloruro di sodio, il solfato e il fosfato di soda, che discolgono la miosina non modificano in nessuna maniera la doppia rifrangibilità della fibra muscolare dalla quale, finamente divisa cogli aghi, si può estrarre con una soluzione di cloruro di sodio tutta quanta la miosina senza intaccare la doppia rifrangibilità. Con questo però non si tolgono alla fibra tutti quanti i suoi albuminoidi. Trattando la fibra spoglia di miosina con acido idroclorico difuito ad un per mille o con diluita soluzione di carbonato di soda, si ottiene in soluzione un albuminoide, che dapprima s'identifica alla miosina in tutte le sue reazioni, ma che poi si trasforma, se la soluzione è acida in sintonina, se alcalina in albuminato alcalino.

Questo contegno speciale di una parte degli albuminoidi del muscolo, può difficilmente spiegarsi altrimenti che ammettendo: essere una parte della miosina della fibra muscolare in combinazione chimica con un altro corpo sconosciuto : essere una tale combinazione decomponibile soltanto dagli acidi e dagli alcali, non dai sali neutri. Al disciogliersi di questa miosina originariamente insolubile in una soluzione di

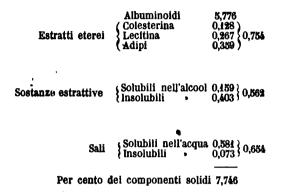
cloruro di sodio scompare, come si disse la birifrangenza dei disdiaclasti.

In quest'azione sono eguali l'acido acetico, il solforico, il cloridrico, i carbonati alcalini e gli alcali caustici; solo che la miosina si trasforma più presto in sintonina per l'acido idroclorico, più presto in albuminato alcalino per gli alcali caustici.

Composizione del sangue nella chiluria.

Il sangue avuto per coppette dalla regione lombare di donna affetta da chiluria ed analizzato da Hoppe-Seyler, pesava grammi 83,325 e dava grammi 35,245 di siero inquinato di pochissimi globuli.

Sopra 100 grammi di questo siero si trovano:



Comparativamente al sangue normale, v'ha deficenza di albuminoidi, che potrebbe tanto spiegarsi per loro passaggio nell'urina che ne contiene sempre nella chiluria quanto per commistione al sangue della linfa (più povera di albuminoidi) nell'atto della sottrazione. Probabilmente amendue le cause influiscono.

Quante agli estratti eterei, benchè non s'abbiano termini di comparazione col sangue normale per ciascuno di essi, si può dire che considerati sommariamente sono in aumento e che sono pure in aumento gli adipi. A questo proposito devesi osservare, che non solo per ciò che riguarda la chiluria, ma che in genere per la conoscenza della costituzione degli umori organici è moltoimportante di determinare separatamente la colesterina, la lecitina e i veri adipi e di non riferire addirittura a quest' ultimi tutto quanto l'estratto etereo. La importanza di questo procedere risulta dalla circostanza che il rapporto quantitativo dei singoli componenti l'estratto etereo non è costante, ma che nei globuli, per esempio, può esservi molta colesterina e lecitina senz'adipi, e con tutto questo essere tanto della colesterina quanto della lecitina piccolissima la copia nella totalità dei sangue. Anche per le sostanze estrattive mancanò attendibili determinazioni comparative col sangue normale dell'uomo.

Prendendo a termine di confronto i risultati delle analisi di Schmidt, sarebbe nel presente caso diminuita la quantità dei sali e specialmente del cloruro di sodio, del carbonato di soda e del fosfato di soda, benchè però si possa dare che una tale diminuzione fosse soltanto apparente per volatilizzazione dei primi due e quanto al terzo per eccedenza di acido fosforico causato nelle analisi di Schimdt dalla non preceduta eliminazione della lecitina. L'analisi dei sali del siero solubili nell'acqua diede una completa assenza di potassio, che Hoppe ebbe sempre a riscontrare nel siero di sangue. Il crassamento, del peso di gramme 48,080 diede per cento:

Albuminoidi	Emoglobina { Fibrina { Albuminoidi solubili	<b>25,91</b> 6 0,48 <u>4</u> 1,097
Estratto etereo	( Colesterína - Lecitina ( Adipi	0,480 ) 0,408 } 0,031 } 0,031 }
Sostanze estrattive	Solubili nell'alcool Insolubili	0,265 0.421
Sall inorganici	Solubili nell'acqua Insolubili	0,606 0,113

Colesterina e lecitina sono quindi più albbondanti nel crassamento che nel siero e la scarsezza nel crassamento dell'adipe, che pur si potrebbe intieramente ripetere dal racchiusovi siero, dimostra che anche nella chiluria, come nello stato normale, i globuli sanguigni non contengono adipe. Quanto ai sali predominano nel crassamento il solfato di soda, il fosfato di soda e i carbonati alcalini.

Del resto, mancano ancora analisi di sangue umano normale che permettano un confronto con queste. Perciò che riguarda l'emoglobina si potrebbe venire ad un confronto, partendo dalle determinazioni che Pelouze, Denis e Schmidt, fecero del ferro nel sague umano normale. Tali determinazioni darebbero il 0,049, 0,063, 0,0512 0,0506, 0,0337  $0/_0$  di ferro. Calcolando l'emoglobina da queste cifre si ottiene 14,67, 15,00, 12,19, 12,05, 12,78  $0/_0$ , proporzione quindi inferiore a quella trovata nella chi luria col metodo cromatico. Tenuto pur calcolo di tutte le fonti d'errore, causate specialmente dalla circostanza, che il metodo cromatico tende a dare un aumento, quello di determinazione del ferro una diminuzione dell'emoglobina, si può ad ogni modo conchiudere che nel presente caso di chiluria non vi aveva nè scarsezza di emoglobina, nè scarsezza di globuli.

Siccome poi nella totalità del sangue si trovarono  $0.17 \ 0/0$  e nel siero di sangue  $0.359 \ 0/0$  di adipi mentre l'urina ne conteneva il  $0.72 \ 0/0$  così è impossibile attribuire a trasudamento sanguigno tutto l'adipe dell'urina a meno che non si ametta che una parte di trasudamento mancante o scarseggiante di adipi, rientrasse nella linfa o nel sangue.

Sul pigmento da mal'aria del fegato e della milza.

In un caso di pigmentazione da mal'arla del fegato e della milza, Plósz si propose lo studio chimico del pigmento isolato. A quest' uopo dovevasi principalmente separare il pigmento dalla ematina risultante dalla decomposizione del sangue. Si cercarono solventi dell'uno e non dell'altro e viceversa, ma indarno, e fu anzi riscontrato, che il pigmento è solubile negli stessi solventi dell'ematina, vale a dire nei carbonati alcalini, negli alcali caustici e nell'alcool contenente acido solforico, mentre invece è insolubile nell'acqua, nell'alcool e negli acidi diluiti.

Questi rapporti di solubilità parlano in favore dell'opinione che i granuli di pigmento costino di ematina, e il valore di tale opinione (non essendo possibile una separata ricerca spettrale della soluzione di pigmento) poteva essere messo alla prova soltanto dalla dimostrazione del ferro e dal risultato negativo, della ricerca spettrale. Que sta ultima diede infatti questo risultato negativo poiché la soluzione estratta sì dalla milza, che dal fegato non diede che le linee di assorbimento dall'ematina, mentre la presenza del ferro fu dimostrat<sup>a</sup> come segue. Sezioni microscopiche di fegato

e milza indurite nell'alcool furono messe in miscuglio alcalino di acqua di cloro e soda fino a tanto che i granuli di pigmento fossero apparsi al microscopio piùlchiari: allora si trasportarono le sezioni dilavate in soluzione di ferro-cianuro-potassico, acidulata d'acido idroclorico, risultando alle sezioni, osservate al microscopio, delle macchie intensamente azzurre, aventi la forma e grandezza dei depositi pigmentosi.

Il residuo tenuto, imbevuto d'ematina, non era che lievemente suffuso in azzurro. È necessario che nel miscuglio coll'acqua di cloro la soda sia in eccesso, onde al decomporsi dell'ematina il ferro venga liberato in forma di ossido. E deve anche evitarsi una protratta azione del miscuglio, onde la soda che agisce solvendo sui tessuti non disciolga anche quello che accumula in se stesso i granuli pigmentosi. In questo caso, i depositi pigmentosi frammettonsi in muscoli granulari, la cui parte centrale, a guisa di nucleo, si fa molto intensamente azzura pel ferro-cianuro potassico. Quando la soluzione agisce per troppo breve tempo, allora può darsi che alcune parti non si colorino. Agendo addirittura col ferro-cianuro-potassico senza precedente immersione nel miscuglio, allora può darsi che avvenga un coloramento azzurro pel ferro contenuto nei reagenti (alcool et.) ma i depositi di pigmento non mutano il loro primitivo colore.

Questi risultati sono tanto più apprezzabili, quantochè danno contemporaneamente la dimostrazione, che il ferro del pigmento vi è contenuto in una combinazione non decomponibile dall'acido idroclorico.

# Notizie di cristallografiia

C. KLEIN.—Mineralogische Mittheilungen I, (Neues Jahrbuch für Mineralogie ecc. von Leonhard u. Geinitz 1871 fasc. 5).

4. Crisoberillo della Tokowaja (Siberia). Sovra cristalli geminati della suddetta località si osservò, oltre a molte forme già note, il nuovo prisma 610.

**2.** Apatite dell'Obersulzbachthal (Pinzgau) e del Poncione della Fibia (S. Gottardo). L'autore determinò su cristalli provenienti dall'Obersulzbachthal ove s'incontrano associati a Sfeno e stupendi gruppi d'Epidoto, le forme 111, 211, 401,  $\Psi(312)$ , 321, 210, 311, 400–221, 322–401  $\Psi(532-611)$ ,  $\Psi(423-502)$ . La bipiramide 332–401 non è emiedrica come d'ordinario succede nella Apatite, ma oloedrica, fatto del resto osservato da Hessenberg, vom Rath. Kenngott, ed altri, sovra cristalli d'Apatite di Pfitschnel Tirolo, del Poncione della Tibia ecc. I cristalli di quest'ultima località presentano anche il prisma 312 oloedrico, come, tempo fa, fu osservato di Kenngott.

3. Zaffiro del Ceylan. Due cristalli del Gabinetto mineralogico della università di Heidelberg, presentano le combinazioni 401, 344, 400, 441, 846, 846, 344, 100, 46, 55, 334, 444, fra le quali forme la piramide esagona 846 ed i due romboedri 46, 55, 334 sono nuove per il Corindone.

4. Blenda di Kapnik. In combinazione con 110, K (111), K (331), K (211), K (111), K (331), K (211), K (111), 100, si osservarono K (m 11)(forse K 522) e la forma nuova K (211).

**5.** Fahlerz di Horhausen presso Neuwied (Nassau). I cristalli dall'autore esaminati presentano le forme K (211).K(111).K(411).K(332). 110. 100.  $K(\overline{211}).K(\overline{111}).K(4\overline{11})$ . 310.  $K(\overline{332})$  di cui  $K(\overline{411})$  e  $K(\overline{332})$  nuove.

6. Atacamite della Cornwall-mine nel distretto di Burra-Burra presso Wakeroo (Australia meridionale). Alle forme date da Zepharovich (4) l'autore ne aggiugne una nuova del simbolo 301.

(1) Gazz, chim. ital. 1871, fasc. 8° p. 522.

MAX BAUER — Krystallographische Untersuchung des Scheelits. (Würtembergische naturw. Jahreshefte. Stuttgardt 8° 1871, XXVII, p. 129-199. Vedi anche: Neues Jahrbuch ecc. von Leonhard u. Geinitz. 8° 1871, fasc. 8° p. 879).

La elaborata memoria che comprende le osservazioni dall'autore istituite sovra il grande numero di cristalli di Scheelite esistenti nei Musei della Università e della scuola delle miniere di Berlino, non che nella collezione Tamnan, si divide in tre parti di cui la prima tratta delle forme cristalline in generale, la seconda dei principali giacimenti della Scheelite, mentre la terza parte contiene i risultati delle misurazioni eseguite.

#### I. Parte generale.

La Scheelite presenta 22 forme semplici di cui più della metà scoperte dal Bauer. Sciegliendo, d'accordo coll'autore, per forma primitiva, la piramide acuta n (111) del Miller e di altri, si conoscevano finora 111, 101, 112, 102, 113, 105, 212, 311, 001; alle quali 9 forme si aggiunsero dal Bauer altre 13: 114, 313, 414, 515, 12. 1. 12, 412, 513, 416, 15. 5, 9, 110, 100, 210, 430 (1).

L'emiedria, da molto tempo osservata, delle bipiramidi ottagone non fa mai assoluto difetto, benche sovra alcuni pochi esemplari di Schlaggenwald, non che sovra i cristalli di Fürstenberg nell'Erzgebirge (Sassonia) e del Riesengrund (Riesengebirge) s'incontrino talvolia alcune delle forme ordinariamente emiedriche, con tutte le loro facce richieste dalla legge di simmetria. Si descrivono geminati a giustapposizione (mai prima osservati) ed a penetrazione che ubbidiscono alla legge: asse di geminazione la normale a 110, l'esistenza della quale legge è resa possibile dal carattere emiedrico dei cristalli di Scheelite.

II. Parte speciale. In questa seconda parte si discorre lungamente dei cristalli delle più importanti località di cui erano a disposizione dello autore numerosi esemplari. 1. La Scheelite di Zinnwald ed Altemberg, nell'Erzgebirge, s'incontra, impiatata sovra Quarzo e Nica litinica, nei giacimenti di Cassiterite unitamente alla Wolframite che evidentemente fornì l'acido tungstico necessario alla formazione del tungstato calcico. I cristalli, di color per lo più bruno, più raramente bianco-latteo tirante al giallo, in pochi casi violaceo o rosso di rame, presentano tre tipi cristallograficamente diversi: in alcuni infatti domina la base 001, in altri la piramide primitiva 111, in altri ancor 101; quelli caratterizzati dalla prevalenza di 111, sono sempre geminati a penetrazione. 2. Nel cristalli di Traversèlla domina costantemente 111, in combinazione con pochissime altre forme semplici; pare che manchino affatto i geminati. 3. Nelle miniere del Meiseberg, presso Neudorf nell'Artz inferiore, i cristalli di Scheelite di color giallo aranciato o bianco, ed accompagnati da Quarzo, Tormalina, Calcare, Pirite, e Wolframite, presentano individui semplici in cui domina la piramide 101. 4. La Scheelite dei Pitkäranda in Finlandia s' incontra, accompagnata da Fluorite e Calcare ed impiantata sopra Cassiterite a Quarzo, in cristalli che svelano poche forme semplici, fra le quali sono più freguenti le piramide 111, 101, 112. 5. I cristalli della Scheelite di Schlannggeward, nell'Erzgebirge, sono distinti per il loro colore biancolatteo; domina in essi costantemente la piraruide 101 cui si associano non di rado molte altre forme semplici, fra le quali quelle emiedriche. Quasi tutti i cristalli sono geminati a penetrazione, più raramente s'incontrano geminati a giustapposizione ed individui semplici; sovente svelano, ad analogia del Quarzo incappucciato, struttura testacea, nel qual caso gli strati interni presentano talvolta combinazioni diverse da quelle degli estratti esterni. 6. La Scheelite del Riesengrund nel Riesengebirge, tro-

(1) Non avendo a nostra disposizione la memoria originale, ci teniamo alla relazione che ne stese il Leonhard nel sovracitato giornale ove si dice che i prismi non si conoscevano ancora nella Scheelite. È però da notarsi che 110 si dà dal Miller come piano di geminazione, e che il Dana nel 1868 cita fra le forme non comuni, i due prismi 110 e 100. vasi, associata a Fluorite, Quarzo, e Calcare, nelle druse d'un calcare saccaroide intèrcalato nel Micaschisto. I suoi cristalli presentano dominante la piramide 101, e sovente combinazioni piuttosto complicate in cui si osservano forme emiedriche, massime 313 e 311 a destra ed a sinistra delle facce di 111 (forme inverse e dirette soora l'istesso individuo). 7. Scheelite di Fürstenberg presso Schwarzenberg nell'Erzgebirge. Trovasi impiantata sovra Fluorite in un letto di Calcare degli schisti cristallini in piccoli individui che svelano prevalente la piramide 101. 8. La Scheelite di Framont (Vosgi) di color brunastro, s'incontra, in geminati a penetrazione della forma 111, entro un'argilla contenente Pirite, Fluorite, e Calcopirite. 9. A Carrock Fells in Cumberland si osservano cristalli voluminosi e ricchi di forme, associati a Quarzo e Wolframite.

A. BRÉZINA.—Delle forme cristalline dell'iposolfato di piombo  $PbS_2O_6+4aq$ , e della legge dei trigonoedri sui cristalli a polarizzazione circolare. (Sitzungsber. d. k. Akad. der Wissensch. in Wien. vol. LXIV, I Abth. oct. Heft. Jahrg. 1871). Dopo aver dato una breve esposizione critica dei risultati ottenuti da Heeren, Groth e Pape, rispetto alle forme cristalline e proprietà fisiche dell'iposolfato di piombo, l'autore passa a descrivere le proprie osservazioni istituite sovra gran numero di cristalli artificiali. Ci limitiamo in questo luogo a dare un breve estratto compilato dall'autore medesimorimandando alla memoria stessa chi voglia studiare i molti ed interessanti dettagli ivi comunicati.

1. La forma cristallina dell'iposolfato di piombo è emisagonale (romboedrica) emiedrica (v. Lang) ovvero presenta tetartoedria trapezoedrica (Naumann).

**2.** L'influenza della gravità sulla cristallizzazione è importante, portando seco non solo differenze nei valori angolari ma altresì nello sviluppo della parte superiore ed inferiore: in questa ultima prevale sempre il romboedro primitivo 100 (+R).

3. I cristalli giacenti sopra una faccia del romboedro, aumentano di volume per sovrapposizione di strati paralelamente ai piani del romboedro primitivo; quelli giacenti sulla base (111, o R) per sovrapposizione secondo i piani superiori del romboedro primitivo 100 (+R) e di quello inverso 221 (-R).

4. Nell'interno dei cristalli più voluminosi si osservano vani regolari che presentano forma di lamine paraliele alle facce superiori di 400 (+R), e di fibre parallele agli spigoli 221 : 111 (-R : o R) e disposte secondo piani paralleli alle facce superiori di 221 (-R); i sistemi di lamine, guardati di sopra, presentano forma di cunei acuti e diretti verso 400 (+R), i sistemi di fibre cunei ottusi, diretti verso 221 (-R); i piani tangenti superiormente a tali sistemi sono normali ai piani di 100 (+R) risp. 221 (-R) ripetuta geminazione secondo la base (111, o R) non altera essenzialmente tali fenomeni.

5. Tra i romboedri osservati, quello diretto 711 ( $\pm 2/3$  R) trovasi sopra cristalli sinistrorsi, mentre il suo inverso 551 (-2/3 R) si osserva sovra cristalli destrorsi. Alla quale legge, fra 500 cristalli, soli 3 destrorsi ed 1 sinistrorso fanno eccezione.

6. Delle piramidi con certezza determinate 521 (P<sub>2</sub>) è sempre oloedrica (a 12 facce); le piramidi invece 210 ( $\frac{3}{3}$  P<sub>2</sub>) e 412 (2P<sub>2</sub>) sono costantemente emiedriche (a 6 facce) in modo che nei cristalli destrorsi le loro facce trovansi a sinistra di 100 (+R), nei cristalli sinistrorsi invece a destra di 100 (+R); lo stesso fatto si verifica rispetto ai piani del prisma emiedrico trigonale 101 ( $\infty$  P<sub>2</sub>).

7. Frequentissimi sono geminati secondo la base, composti nella maggior parte dei casi di 2 individui o destrorsi o sinistrorsi, raramente di un individuo destrorso ed un altro sinistrorso. L'interposizione di lamelle geminate non altera essenzialmente l'aspetto dei romboedri, massime di 700, 551 ( $\pm 2/3$  R); l'istesso fatto si osserva rispetto ai trigonaedri, i quali in pochissimi casi soltanto, ed in geminati polisintetici, presentano facce più sviluppate su spigoli adiacenti.

8. Sovra geminati a penetrazione, composti di individui destrorsi e sinistrorsi, non

si osservò che una sola volta un regolare piano di separazione parallelo a due facce alternanti del prisma  $2\vec{1}\vec{1}$  ( $\infty R$ ).

9. I valori angolari oscillano in due sensi ; sullo stesso individuo , e da un individuo all'altro. Nel primo caso tali oscillazioni, dipendeti dall'influenza della gravità (forze che agiscono in direzione determinate) costituiscono eccezioni alla legge della razionalità degli indici; nel secondo caso si devono all'influenza delle condizioni speciali sotto le quali ebbe luogo la cristallizzazione, quali sarebbero la temperatura, la concentrazione della soluzione, sostanze straniere frammiste, ecc.

10. L'elemento più probabile dell'iposolfato di piombo fu calcolato col metodo dei minimi quadrati, a. prendendo la media aritmetica di tutte ie misure d'un angolo, b. riunendo tutte le ripetizioni dello stesso angolo. Fondando il calcolo sovra diversi gruppi d'angoli, si ottengono diversi valori più probabili per l'angolo 111 : 100 (o R : R); tali valori non che i relativi pesi, non sono indipendenti gli uni dagli altri; infatti prendendo per ascisse i valori più probabili ottenuti per 111 : 100, per ordinate i relativi pesi, si ha una curva, la quale è asintotica all'asse delle ascisse, allontanandosi da un certo punto, ed asintotica al valore  $\infty$  avvicinandosi alla stessa ben determinato punto. La causa di questo fatto sta probabilmente nella esistenza di oscillazioni angolari costanti, sottoposte a certi leggi, e perciò non eliminabili col metodo dei minimi quadrati.

11. Riunendo le osservazioni finora fatte sulle piramidi trigonali del Quarzo, si deduce che anche in questo minerale, salvo un sol caso, 521 (P<sub>2</sub>) s'incontra sempre oloedrica mentre 210 ( $\frac{2}{3}$  P<sub>2</sub>) e  $41\overline{2}$  (2P<sub>2</sub>) sono sempre emiedriche trovandosi a sinistra di 100 (+R) sovra cristalli sinistrorsi, a destra di 100 (+R) sovra cristalli destrorsi. La piramide  $52\overline{1}$  (P<sub>2</sub>) occupa adunque un posto affatto eccezionale tra tutti i trigonoedri.

A. SCHRAUF. — Mineralogische Beobachtungen III. (Sitzungsber. d. k. Akad. der Wissensch. in Wien. vol. LXIV. 1, Abth. Juli—Heft. Jahrg. 1871).

La terza (1) serie delle indagini mineralogiche dell'autore contiene i risultati dei suoi studii relativi alla Azzurrite, Epidoto, Argentopirite, Caledonite, Linarite, e Baritina.

17. I parametri della Azzurrite. Dopo le misure pubblicate da Haidinger (Treatise on Mineralogz. Edinburgh 1825) i cristalli della Azzurrite non furono più esaminati da alcuno collo scopo di determinarne esattamente le costanti cristallografiche benchè lo Zippe, e più tardi il Rose, abbiano aggiunto non poche alle forme semplici prima dei loro studii conosciute; onde l'autore rivedendo le forme del minerale per inserirle nel suo Atlante delle forme cristalline del regno minerale si vide obbligato ad istituire numerose misure sui cristalli che erano a sua disposizione. Dalle molte esperienze eseguite sovra 4 perfettissimi cristalli di Chessy, si dedussero, coll'ajuto del metodo dei minimi quadrati, i parametri.

a : b : c :: 0.85012 : 4 : 1. 76108

e l'angolo XOZ= $\eta = 92^{\circ}24.09$ , mentre le costanti date da Haidinger sono

$$a:b:c::0.84684:4:1.7580$$
  
XOZ=n=92°84'

Il numero delle forme finora osservate sale a ben 51, tutte, ad eccezione di 6 forme date sulla autorità altrui, verificate dallo stesso Schrauf.

Adottando le costanti sovraindicate, le 51 forme hanno per simboli (2): 100, 010,

(1) Gazz. chim. ital. 171, fasc. 3° e 8°.

(3) Le 13 forme scoperte dallo Schrauf sono segnate<sup>\*</sup>, le 6 forme non osservate dall'autore racchiuse in parentesi.

91

718

001, 101, 102, 104, I. 0, 16, I. 0, 10, I08, I07, I06, I04, I02, 508, 304, I01, 302, 110, 120, 210, 320, (015), 013, 012, 011, 111, 112, (121), 122, 123, 134, 257, 322, I11, I12, (I13), (I15), I21, I22, I23, I23, I34, 343, 356, 364, (412).

18. L'azzurrite di Chessy (Lione, Francia) presenta 1º. crisili prismatici in cui dominano 001 e 110, 2º. cristalli emidomatici ad asse [010] allungato, 3º. cristalli piramidali in cui domina la zona [123; 121] = [210], 4º. cristalli domatici in cui è sviluppata a preferenza la zona [100].

19. Azzurrite di Nertschinsk (Siberia). In un cristallo dominano le piramidi 111 e 121, un altro presenta il tipo dei cristalli prismatici di Chessy.

20. Azzurrite di Wassenach, Adelaide, ed Aroa.

A. Wassenach sul lago di Laach (Prūssia Renana) s'incontrano cristafii di Azzurite che ricordano quelli descritti da Zippe e provenienti dal Banato (Rezbanya); essi presentano le forme 001, 102, 112, 123, 101, e sono talvolta allungati nel senso dell'asse [010].

Sovra un cristallo di Adelaide (Vittoria, Australia) si osservarono le forme 001. 102, 104, 107, 110, 121, 123, 212.

Ad Aroa (Porto Cabella, Venezuela) s'incontrano cristalli tavolari in cui domina 102, analogamente a ciò che accade secondo Zippe, per certi cristalli di azzurrite della Cornovaglia.

21. Azzurrite ed Epidoto, con note relative all'isomorfismo.

Nonostante la diversissimo costituzione chimica della Azzurrite e dell'Epidoto, si svela un omeomorfismo assai evidente fra i due minerali; onde l'autore propone orientare i cristali di Epidoto in modo da rendere manifesta la grande analogia dell'uno coll'altro minerale, ponendo

100 Miller	-	001 Schrauf
110	==	· 011 .
102		400
112		<b>44</b> 0 ·

Nella qualle ipotesi si calcola per le costanti cristallografiche dell'Epidoto

a: b: c:: 0. 79158 : 1 : 1 . 63777  
XOZ = 
$$\gamma = 90^{\circ}25'$$

mentre le 68 forme semplici al giorno d'oggi conosciute, assumono i simboli: 100, 010, 001, 011, 012, 013, 029, 320, 110, 120, 401, 11. 0. 3, 301, 201, 705, 101, 305, 102, 9. 0. 23, 103, 105, 107, 301, 101, 11. 0. 12, 709, 305, 102, 103, 105, 1. 0. 11, 111, 121, 123, 125, 127, 131, 132, 141, 143, 145, 181, 1. 10. 1, 1. 12 1, 1. 34. 1, 211, 221, 343, 111, 103, 114, 121, 123, 125, 127, 132, 141, 143, 145, 184, 1. 40. 1, 321, 323, 343, 521, 543 547, 763.

22. Linarite e Caledonite di Rezbanya (Banato).

a. Paragonando le forme della Linarite a quelle della Azzurrite si viene a stabilire un parziale omeomorfismo dei due minerali che si svela nelle due zone [400] a [001], e nelle costanti cristallografiche che sono

per la <i>Linarite</i>	per la Azzurrite
a == 1. 7162	c = 1.76108
$\mathbf{b} = \mathbf{i}$	b = 4
c == 0. 8291	a == 0. 85012
$XOZ = \gamma = 102,37'$	== 92°24′

Il quale isomorfismo parziale è confermato dalla composizione chimica dei due minerali che hanno un componente comune. Infatti è

> Linarite  $= PbSO_4 + CuOH_9O$  $Azzurrite = 2(CuCO_3) + CuOH_9O$

Aggiungendo alle forme già note, due dall'autore state incontrate sovra cristalli di Rezbanya, si hanno per la Sinarite 28 forme semplici cui spettano i simboli: 100, 010, 001, 110, 210, 101, 105, 011, 012, 801, 302, 603, 101, 203, 20, 0, 39, 102, 5, 0, 12, 307, 101, 111, 112, 122, 121, 211, 718, 919, 10. 1. 11, 13. 1. 13, senza contare 4 altre incerte, scoperte dal Kokscharow: 30, 5, 28, 27, 5, 28, 5, 21, 24, 14, 1, 22.

b. La Caledonite che si credeva finora trimetrica, è monoclina, e le sue costanti cristallografiche sonu:

 $a:b:c::1.09134:1:1.57860; XOZ = \eta = 90^{\circ}42'$ 

Osservaronsi 24 forme semplici: 100, 010, 001, 110, 101, 102, 106, 108, 1. 0. 16, 1. 0. 24, 223, 111, 221, 20, 20, 1, 201, 101, 102, 103, 1, 0, 10, 1, 0, 20, 335, 223, 111, 221,

23. Appendice agli articoli riguardanti la Assinite, Anitrite, ed Apalite (1).

24. L'Argentopirite (AgS, 3 Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) è trimetrica coi parametri a : b : c :: 1.721 : 1 : 0.469. I suoi cristalli sono geminati ad esse normale a 410, e non di rado polisintetici ad analogia di quelli d'aragonite di Horschenz. Le forme semplici osservate hanno per simboli: 001, 400, 440, 430, 201, 401, 444, 244.

25. Alcune nuove forme della Baritina.

Alle molte forme già note, l'autore aggingne 8 nuove osservate sovra cristalli di Pribram (Boemia) talchè si conoscono ora 48 forme semplici, alle quali, adottando i parametri a : b : c :: 1.31268 : 1 : 0.81461, si convengono i seguenti simboli : 100, 010, 001, 014, 013, 012, 023, 032, 011, 021, 031, 041, 120, 110, 980, 322, 210, 810, 101, 201, 502, 301, 401, 501, 601, 801, 411, 211, 311, 411, 511, 811, 911, 212, 213, 221, 231, 414, 421, 12.8.1, 619", 6.3.11", 425", 451", 671", 441", 661", 672". (2)

#### E. A. AMAGAT. Sulla compressibilità e la dilatazione dei gas (3)

L'autore, studiando in una precedente memoria, la dilatazione dell'anidride solforosa e carbonica fra 0 e 250° era arrivato alla conclusione, che i coefficienti di dilatazione dei gas, invece di avvicinarsi per alte temperatura ad un limite comune, tendessero verso limiti diversi.

Discutendo quella memorla (V. Gazz. chim. giugno, p. 430) abbiamo mostrato, che tenuto conto della divergenza colla legge di Mariotte come pure delle non forti differenze trovate dall'autore, non vi era ragione sufficiente di abbandonare la legge di Gay-Lussac per il caso di gas perfetti, solo caso in cui essa è valevole.

(1) Gazz, chim. ital. 1871, fasc 3°.

(2) I simboli delle forme dall'autore di recente scoperte sono segnate con \* Sono però da aggiungersi a tale lista i 2 simboli 611 e 102. (V. Gazz, chim, ital. 1871 fasc, 8°.

(3) Archives de Géneve, tomo 41, 15 agosto 1871.

G. STRÜVER

Ora l'autore ritorna sul medesimó argomento, e trova che applicando alle sue cifre una lieve correzione, da lui prima trascurata, relativa alla dilatazione dei volumi, esse si correggono sensibilmente e divengono conformi alla legge di Gay-Lussac. Egli trova difatti i seguenti coefficienti di dilatazione:

Anid	ride s	olforosa	Anidrid	e carbonica
fra 40° e	50°	0,003920	a 0°	0,003724
a	400°	0,003757	a 50°	0,003704
a	150°	0,003718	a 400°	0,003695
. a	200°	0,003695	a 150°	0,003690
a	250°	0,003685	a, 200°	0,003687
			a 250°	0,003682

Come si vede, a 250° i coefficienti di dilatazione dei due gas non sono ancora uguali a quello dell'aria, ma son ben poco differenti, il che dimostra soltanto che a quella temperatura essi non possono essere già riguardati come gas perfetti.

L'autore studia anche sperimentalmente a diverse temperature e per piccoli aumenti della pressione ordinaria, la compressibilità di questi due gas in confronto con quelli dell'aria, e trova le seguenti cifre per le deviazioni dalla legge di Mariotte:

An	idride	solforosa	Anidride	carbonica
a	150	0,0185	a 8°	0,0065
	50°	0,0110	50°	0,0036
	400°	0,0054	100°	0,0023
	150°	0,0032	<b>150°</b>	0,0014
	200°	0,0024	200°	0,0008
	<b>250°</b>	0,0016	250°	0,0006

Dalle quali emerge, che anche in questo riguardo questi due gas non sono ancora gas perfetti alla temperatura di 250°, quantunque le deviazioni dalla legge di Mariotte siano già piccolissime. Bl.

# SOMMARIO DI GIORNALI

#### Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin

Anno IV, 1871 — dal n. 15 al n. 17

238. ALEX. NAUMANN — Sulla durata della dissociazione e della ricomposizione del carbammato ammonico, p. 845.

239. O. HESSE. - Studj sulla corteccia di china, p. 818.

240. Adolf STRECKER. - Sopra una nuova base dalla stricnina, p. 821.

Scaldando un miscuglio di stricnin cona acido monocloroacetico a 190° per 4 o 5 ore, sciogliendo nell'acqua e saturando con ammoniaca, che precipita la strienina inalterata, si ottiene svaporando il filtrato una nuova base che cristallizza in aghi setacei della formula  $C_{23}H_{24}N_2O_4$ : questa base è poco solubile nell'acqua fredda, ed è molto



solubile nell'acqua bollente e nell'alcool. La sua formazione si spiega facilmente colle equazioni seguenti:

$$C_{24}II_{22}N_2O_2+C_2H_3CIO_2=C_{23}H_{25}N_2O_4CI$$
  
 $C_{23}H_{25}N_2O_4CI+NH_3=C_{23}H_{24}N_2O_4+NH_4CI$ 

Essa dà la colorazione della stricnina col bicromato potassico e l'acido solforico concentrato.

241. A. FRANCHIMONT E TH. ZINCKE. — Sull'alcool essilico dell'essenza di Heracleum, pag. 822.

Due anni addietro Zincke aveva mostrato che nell'essenza di alcune specie di Heracleum indigene è contenuto alcool ottilico primario in combinazione coll'acido acetico e caproico: lo stesso alcool ottilico trovava pure insieme ad altro alcool della serie grassa in altre specie esotiche della stessa pianta. Gli autori hanno ora isolato questo secondo alcool dall'essenza di Heracleum giganteum ed hanno mostrato ch'esso è alcool essilico. Questa essenza passa alla distillazione fra 200 e 210°; separando la parte fra 201 e 205°, trattando con potassa alcoolica, distillando l'alcool, aggiungendo acqua, separando lo strato oleoso, disseccandolo sul carbonato potassico e distillando si può dividere in due parti principalmente, la prima che bolle a 153-155° ed è il nuovo alcool essilico, l'altra fra 187 e 192° che è l'alcool ottilico già descritto.

L'alcol essilico  $C_6H_{14}O$  così ottenuto è un liquido oleoso limpido, di un odore aromatico; il suo peso specifico è a 23° o, 819; il punto di ebollizione corretto fu trovato 456°,6 sotto la pressione di 733,46m.m; all'ossidazione fornisce un acido collo stesso numero di atomi di carbonio, ed è quindi un alcool primario.

Il joduro di essile bolle a 179°,5 ed ha la densità di 1,4115 a 17°,5; l'acetato bolle a 168°,7 ed ha a 17°,5 la densità di 0,889; il capronato, ottenuto come prodotto secondario nell'ossidazione dell'alcoot bolle a 243°,6 e possiede il peso specifico di 0,865 a 17°,5. Quest'alcool essilico sembra il normale, e l'acido caproico che esso fornisce per ossidazione è probabilmente identico a quello di Lieben e Rossi.

Infine la porzione dell'essenza bollente da 201 a 206° ha la composizione  $C_{10}H_{20}O_2$ e sembra che contenga gli alcooli allo stato di acetati e butirati solamente; l'acido butirico che se ne ricava è il normale.

242. H. VOGEL. - Ricerche sulle immagini fotografiche invisibili, p. 825.

243. L. CARIUS. - Sulla scomposizione dell'acido nútrico col calore, p. 828.

In questo lavoro l'autore si propone di esaminare attentamente i prodotti della scomposizione dell'acido nitrico col calore, e le variazioni che questa scomposizione subisce col variare della temperatura.

244. C. RAMMELSBERG. — Sullo stato attuale del processo di fusione del piombo e dell'argento, p. 834.

245. R. SACHSSE. — Sopra alcuni derivati azotati dello zucchero di latte, p. 834.

Scaldando insieme anilina e zucchero di latte si formano due sostanze azotate  $C_{30}H_{49}NO_{24}$  e  $C_{36}H_{54}N_2O_{20}$ , ambe solubilissime nell'acqua, difficilmente nell'alcool assoluto e guasi insolubili nell'etere puro; riducono le soluzioni alcaline dell'ossido di rame. La formazione di questi composti può rappresentarsi colle equazioni:

# $C_{24}H_{44}O_{22}+C_6H_7N=C_{30}H_{49}NO_{21}+H_{20}O_{24}H_{44}O_{22}+2C_6H_7N=C_{36}H_{54}N_{20}O_{20}+2H_{20}O_{20}$

'246. TH. ZINCKE. - Nuori studj sulla serie della benzoina, p. 836.

L'autore allo scopo d'indagare la costituzione dei composti del gruppo della benzoina ha sottoposto ad ossidazione alcuni termini più importanti della serie (stilbene, benzoina e benzile).

Lo stilbene ossidato col bicromato potassico e l'acido solforico fornisce acido ben-

722

zoico ed essenza di mandorle amare come già avevano trovato Limpricht e Schwanert. La benzoina da pure acido ed aldeide benzoina.

Il benzile è trasformato nettamente in solo acido benzoico.

Questi fatti tendono a mostrare che la benzoina ed il benzile non possono essere considerati come l'aldeide e l'anidride dell'acido benzilico.

247. R. A. MEBS. - Risposta, p. 842.

248. A. HORSTMANN- — Sull'uso della seconda proposizione della teoria meccanica del calore nei processi chimici, p. 847.

249. P. ROTHER. - Sulla acetonastalide ed alcuni suoi derivati, p. 850.

Si ottiene la acetonaftalide  $C_{10}H_7$ .NH. $C_2H_3O$  scaldando per alcuni giorni naftilamina con acido acetico; è insolubile nell'acqua fredda, solubile nell'acqua calda e nell'alcool e cristallizza in belli aghi; si fonde a 159° e può sublimarsi. Introducendo l'acetonaftalide nell'acido nitrico fumante freddo si produce un derivato binitrato cristallino e poco solubile; col bromo e l'acetonaftalide in sospensione nel solfuro di carbonio si ha un derivato monobromurato fusibile a 193°; scomponendo quest'ultimo con potassa si ottiene monobromonaftilamina  $C_{10}H_6Br.NH_2$ , fusibile a 94°, la quale trasformata col metodo di Griess ha fornito monobromonaftalina identica a quella che si ottiene per la diretta bromurazione della naftalina.

250. G. GUSTAVSON. — Comunicazione preliminare sulla reazione dell'ossicloruro di fosforo sull'anidride fosforica, p. 833.

Scaldando quantità equivalenti di P2O5 e POCl3 si produce probabilmente 2PO2Cl.

251. Patenti per la Gran Brettagna e l'Irlanda, p. 853.

252. R. GERSTL. – La chimica nella 41 riunione dell'Associazione britannica in Edimburgo, p. 837.

253. R. GERSTL. - Corrispondenza di Londra del 28 attobre, p. 864 (1).

234. H. SALKOWSKI. — Sulla formazione dell'acido crisanisico e del suo isomero della serie meta, p. 870.

L'autore da ricerche precedenti era stato condotto ad amettere per l'acido crisanisico la formola

Restava però a conoscersi per quale reazione esso prendeva origine nella nitrazione dell'acido nitroanisico. L'autore aveva precedentemente mostrato (v. pagina 553) che l'etere bietilico dell'acido dinitroossibenzoico che si ottiene per l'azione dell'acido nitroso sull'acido crisanisico formava nuovamente quest'ultimo per l'azione dell'ammoniaca; e perciò suppose che la formazione dell'acido crisanisico fosse dovuta all'azione dell'ammoniaca, che l'impiega a separare il dinitroanisol, sul prodotto grezzo che si forma nitrando l'acido nitroanisico; infatti trattando il prodotto della reazione con carbonato sodico, precipitando la soluzione con HCI e cristallizzando dall'alcool si ottiene acido dinitroanisico puro fusibile a 471-473°. Quest'acido trattato con l'ammoniaca specialmente a caldo fornisce acido crisanisico, con la potassa dà acido dinitrossibenzoico. Da ciò si deduce inoltre che nell'acido crisanisico il gruppo NH<sub>2</sub> è collocato al posto para, quindi esso deve considerarsi come acido dinitroparaamidoben zoico.

L'autore ha inoltre preparato l'isomero dell'acido crisanisico corrispondente alla serie salicilica, partendo dal dinitrosalicilato metilico preparato col processo di Cahours; il sale ammonico di questo fu trasformato nel composto argentico  $C_6H_2(NO_2)_2$ .OAg.COOCH3 il quale con il joduro etilico fornì l' etere  $C_6H_2(NO_2)_2$ .OC2H5CO.OCH3 fusibilé a 80° : quest' ultimo trattato a caldo con l'ammoniaca dà un miscuglio di acido

(1) Dei lavori di chimica compitisi in questi ultimi tempi in Inghilterra darsmo il resoconto completo nel fascicolo successivo.

dinitrometaamidobenzoico fusibile a 256°, col suo etere metilico (fogliuzze gialle fusibil a 465°).

253. H. SALKOWSKI. – Sulla diretta formazione degli amidoderivati aromatici, p. 873. Sulla formazioni degli amidoderivati aromatici per l'azione diretta di AzH3 sono conosciute poche esservazioni, cioè la formazione della picramide dalla trinitrobenzina, e quella della oloranilamide e dell'acido cloranilammicò dal tetra clorochinone. L'autore nelle ricerche precedenti ha osservato che i derivati polinitrati della benzina e dell'acido benzoico hanno la facoltà di scambiare i residui alcoolici OCH3,OC2H5 per l'azione di AzH3 fornendo i derivati amidici corrispon denti. Le sue ricerche sono relative all'etere picrico, al trinitroanisol, all'acido dinitroanistco, all'etildinitroparaossibenzoato etilico, all'etildinitrosalicilato metilico, e all'etildinitrosalicilato etilico. Nei primi due casi si ottiene picramide, nel terzo e quarto acido crisanisico o i suoi eteri, e negli ultimi due l'isomero dell'ultimo (acido dinitroantranilico o crisalilico).

256. C. RAMMELSBERG. - Sulla composizione dei minerali contenenti tantalio e niobio, p. 874.

257. E. HAGEMANN. — Formazione ddll' acido propionico coll'ossido di carbonio e gli alcoolati sodico o potassico, p. 877.

Secondo l'autore facendo passare una corrente di CO sopra una soluzione di alcoolato sodico in un eccesso di alcool scaldato a b. m. si forma insieme a dell'acido formico, dell'acido propionico in piccola quantità; la formazione del propionato sembra che avvenga più facilmente coll'alcoolato potassico (1).

258. H. HUPPERT. — Sul compartamento dell'acido monocloroacetico colla metilguanidina ed alcuni altri composti simili, p. 879.

Scaldando per 12 ore a 120° una soluzione acquosa di cloroacetato di metilguanidina, facendo quindi bollire con idrato piombico, separando il piombo della soluzione con H<sub>2</sub>S, e svaporando sino a consistenza sciropposa, si ottiene una sostanza cristallizzata in tavolette rombiche della composizione C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>; essa non ha azione sulle carte di laccamuffa, con HCl gassoso si combina formando un sale C<sub>4</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>; dà un cloroplatinato in prismi giallo arancio della composizione C<sub>4</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>; dà pure un composto argentico C<sub>4</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>,Ag<sub>2</sub>O. Il cloridrato ora menzionato si fonde sotto 100° e perde 1/2 H<sub>2</sub>O per il riscaldamento a 100° in una corrente di HCl.

La costituzione di questo corpo che l'autore chiama glicolilmetilguanidina può rappresentarsi colla formola

$$\begin{array}{c|c} NH_2 & \\ I & \\ C = N - CH_3 \\ I & \\ NH_2 \end{array}$$

L'autore ha inoltre fatto agire l'acido cloroacetico sopra la morfina ed ha così ottenuto un composto cristallino solubile facilmente nell'acqua. Ha pure trattato con l'acido cloroacetico l'urea ma fin ora non ha ottenuto risultati soddisfacenti.

239. R. GERSTL. – La chimica nella 41<sup>a</sup> riunione dell'Associazione Britannica in Edimburg (fine), p. 881.

260. R. GERSTL. — Corrispondenza di Londra del 18 novembre, p. 887. 261. Patenti per la Gran Brettagna e l'Irlanda, p. 890.

(1) L'autore non accenna nella sua nota che l'azione dell'ossido di carbonio sull'alcoolato sodio era già stata esaminata da Geuther (Annalen der Chemie und Fharm. CIX, 73), Wanklyn (Idem CX, 11) e da Lieben (Repertoire de Chimie I, 378), i quali non poterono osservare la formazione del propionato. E. P. ' 262. A. LADENBURG. - Sulla serie silico-eptilica, p. 901.

L'etere silico-epitlico, precedentemente ottenuto dall'autore, può scaldarsi a **250°** con ammoniaca alcoolica senza essere attaccato; con l'acqua è scomposto sopra **200°**, formando insieme ad altri prodotti meno volatili il corpo  $SiC_6H_{15}(OH)$ —Scaldato in tubi chiusi con cloruro di acetile a 480°, dà etere acetico e cloruro di silico-eptilico o cloruro di silicio trietilato  $SiC_6H_{15}(CI)$ , liquido bollente a 443°,5 e del peso specifico 0° di 0,9249; questo composto non pare che venga attaccato dall'alcool a freddo; con una soluzione acquosa di nitrato argentico precipita subito AgCl.

Facendo gocciolare questo cloruro in una soluzione acquosa di ammoniaca, esso si scompone istantaneamente, formando una sostanza oleosa, la cui analisi e densità di vapore conducono alla formola  $Si(C_2H_5)_3(OH)$ ; essa ha i caratteri di un alcool; il sodio vi si scioglie svolgendone idrogeno; trattata con cloruro di acetile si scompone con elevazione di temperatura formando HCI.—L'autore applicando a questo corpo la nomenclatura degli alcooli di Kolbe, lo chiama trietilsilicol.

ll trietilsilicol bolle a  $453^{\circ},5$ ; il suo peso specifico a  $0^{\circ}$  è 0,8709; è insolubile nell'acqua; si mischia con l'alcool e l'etere; ha un odore canforato.

264. E. v. GORUP-RESANBZ. - La pirocatechina, in una pianta vivente, p. 905.

L'autore ha estratto dalle foglie verdi di Ampelopsis hederacea una sostanza che presenta i caratteri e le reazioni della pirocatechina.

265. M. BALLO. — Esperienza di corso. Il suono delle famme reciproche, p. 906.

Tenendo orizzontalmente per la base un tubo di un lume ordinario a petrolio, e facendovi arrivare da un lato una corrente di gas illuminante per mezzo di un tubo che attraversa un turacciolo che si adatta alla parte della base del tubo del lume, e dell'altra estremità introducendo un cannello di vetro pel quale arriva dell'ossigeno si potrà accendendo il gas illuminante nel momento che s'introduce la corrente di ossigeno far bruciare l'ossigeno in una atmosfera di gas illuminante; e nelle condizioni cennate si avrà di più un suono simile all'armonica chimica.

266. H. SCHIFF. — Sulle anilidi dei così detti idrati di carbonio, p. 908.

A proposito della nota di R. Sachsse intorno all'azione dell'anilina sullo zucchero di latte (v. p. 701) l'autore fa ossesvare ch'egli aveva già da più tempo esaminato l'azione dell'anilina sul glicoso (Annalen Chem. Pharm. CXL, 123 e CLIV, 30).

Con eliminazione di acqua si forma la glicosoanilide  $C_{12}H_{17}NO_5$ , composto poco stabile che l'acqua specialmente a caldo scompone negli elementi. Collo zucchero di canna la reazione è più difficile e meno netta; adoperando invecè il caramel ottenuto a 220-230° e corrispondente alla formola  $C_6H_8O_4$  sembra formarsi una anilide  $C_{30}H_{31}N_{30}S_{5}=C_{12}H_{16}O_8+3C_6H_7N-3H_2O.$ 

267. A. FITZ. - Sull'olio del seme di ura, p. 910.

Questa nota non è altro che una variante un poco più estesa, ma con interi periodi perfettamente eguali, di un'altra nota sullo stesso argomento pubblicata dall'autore a p. 442 dello stesso giornale, e della quale abbiamo dato il sunto a p. 365 di questa Gazzetta; rimandiamo porciò il lettore al sunto già fatto.

268. H. v. GEGERFELT. - Sul così detto etere glicerico, p. 919.

Distillando il residuo di glicerina della preparazione dell'alcool allilico secondo il metodo di Tollens, passa un liquido brunastro dal quale il carbonato potassico, separa un liquido che dopo molte distillazioni frazionate, fornisce una sostanza bollente fra 170 e 172°, la cui analisi sembra condurre alla formola  $C_6H_{10}O_8$ . Questo corpo secodo l'autore è probabilmente identico a quello ottenuto da Linneman e Zotta per l'azione del cloruro di calcio sulla glicerina, e bollente a 169-173°, il quale secondo questi chimici dovrebbe essere identico alla monoallina di Tollens bollente secondo quest'ultimo a circa 240°.

269. L. DE KONINK E P. MARQUART. — Errore nella nota sulla brionicina, p. 924. Gli autori avevano attenuto l'anno scorso (Berichte III, p. 284) dai tubercoii di Bresonia dioica una sostanza neutra azotata alla quale diedero il nome di brionicina. Tale sostanza non è altro che nitronaftalina.

270. I. THOMSEN. — Errori nella memoria: Mesure des propriétés explosives du clorure d'azote, par M. M. H. Sainte Claire Deville e P. Hautefeuille p. 922.

Deville e Hautefeuille (Comptes rendus, t. 69, p. 450) determinarono la quantità di calore che diventa libera per la scomposizione del cloruro di azoto con due diversi metodi, cioè per la scomposizione del sale ammonico col cloro o con l'acido ipocloroso; le cifre ottenute nei due casi 37778 e 38477 essendo molto concordi tendevano a mostrare, poichè le determinazioni furono fatte una con un calorimetro ordinario, l'altra con un calorimetro a mercurio di Favre e Silbermann, che questo istrumento fornisce risultati esatti, cosa che come è noto e stata sempre contraddetta dall'autore.

L'autore però avendo rifatto i calcoli della memoria di D. e H. vi ha trovato diversi errori, corretti i quali sparisce la concordanza fra le cifre sopra cennate, e si ottiene invece una differenza del 30 per cento fra i risultati dei due metodi.

274. H. BAHMHAUER. — Azione dell'acido bromidrico sulla mononitronaftalina, p. 926. Scaldando nitronaftalina con HBr in tubi chiusi a 495°, si ottengono due prodotti principalmente; uno liquido bollente a 275-295° che l'autore crede identico alla monobromonaftalina ottenuta da Glaser, l'altro solido fusibile a 110° circa, che secondo l'autore è bibromonaftalina impura (forse una nuova modificazione, poichè le due bibromonaftaline isomere ottenute da Glaser si fondono a 81 e 76°).

272. H. BAUMHAUER. - Punto di solidificazione del bromo, p. 927.

La temperatura di solidificazione del bromo non era conosciuta con esattezza, e nei diversi trattati di chimica si trovano delle cifre diverse variabili fra  $-7 e - 25^{\circ}$ . L'autore la ha trovato a  $-24^{\circ},5$ .

273. L. CARIUS — Sugli acidi fenaconico e fumario, p. 928.

Mischiando soluzioni di fenaconato neutro di potassa e di acido fenaconico nel rapporto indicato da  $2(C_6H_3K_3O_6)+(C_6H_6O_6)$  e svaporando a cristallizzazione si ottiene un sale acido la cui analisi conduce alla formola  $C_{13}H_9K_3O_{12}$  o pure  $C_4H_3KO_4$ ; esso cristallizza in tavole monocline (?), è poco solubile nell'acqua dando una soluzione acida; sotto 480° non perde in peso.

Il fenaconato neutro di potassa seccato a  $100^{\circ}$  corrisponde alla formola  $C_6H_3K_3O_6$ ; il sale biacido precedentemente descritto dall'autore  $C_6H_5K_3O_6$ , cristallizza in piccoli aghi prismatici ed è anidro.

Anche l'acido fumario da sali acidi analoghi ai precedenti che si ottengono nelle medesime condizioni, e posseggono stessa forma cristallina e stessa composizione.

I fatti precedenti tendono a mostrare i'identità degli acidi fenoconico e fumarico. 274. V. von RICHTER. — La chimica nella riunione dei naturalisti russi in Kiew, pag. 929.

Il corrispondente non si propone di dare un resoconto completo della riunione, ma solo di gettare uno sguardo sulle cose più importanti in essa trattate.

M a r k o w n i k o f f discusse la quistione delle combinazioni molecolari. Partendo dalle cognizioni generali sul comportamento dei corpi chimici, egli viene alla conseguenza che la scomposizione di alcuni ad alta temperatura non è un argomento, perchè essi siano considerati come composti molecolari in un gruppo speciale.

Ciascun corpo è stabile solamente in certi limiti di temperatura. Non è possibile di trovare un limite fra i mutamenti fisici e chimici. Da ciò segue, che l'atomicità degli elementi non è punto costante, ma che può variare secondo le condizioni in vasti limiti.

Mendelejeff svolgendo idee simili a quelle di Markownikoff dice che non può distinguersi nettamente l'acqua di cristallizzazione da quella d'dratazione. Il modo poi come l'autore spiega l'acqua di cristallizzazione contenuta nei sali da quella delle



loro parti costituenti è del maggiore interesse: così l'acqua di cristallizzazione 10H<sub>2</sub>O del solfato sodico corrisponderebbe agli idrati:

 $N_{aH_{3}(OH)_{4}==(N_{a}OH_{3}H_{2}O) \in S(OH)_{6}=(H_{2}SO_{4}.2H_{2}O) S(OH)_{6}+2N_{a}H_{3}(OH)_{4}==N_{a}SO_{4}.4OH_{2}O.$ 

Similmente si dica per gli allumi le cui 24H<sub>2</sub>O corrispondono all'acqua del solfato di allumina più quella dei solfati alcalini.

Inoltre Mendelejeff mostra che dall'esame dei composti clorurati degli elementi può facilmente vedersi che il volume specifico di un composto non è eguale alla somma dei volumi specifici dei suoi elementi.

Butlerow mostra con alcuni sempj che nella ossidazione delle molecole terziarie, resta unito un radicale alcoolico all'atomo di carbonio a cui i tre radicali eran uniti, e che nel caso di radicali diversi resta unito il più piccolo; esso ossidandost dà un acido della serie grassa; gli altri due radicali poi si ossidano ciascuno per sè, e danno se sono primarj acidi collo stesso tenore in carbonio. Così ad esempio, il dimetil-etilcarbinol da due molecole di acido acetico ed una di acido formico, il dietillmetilcarbinol una di acido propionico e duè di acido acetico. Però nel caso in cui dovrebbe formarsi acido formico si forma invece acido carbonico.

Ciò può spiegarsi ammettendo che in principio esca un radicale alcolico (il più elevato) e i due restanti formino un acetone, il quale poi si ossida alla sua volta; ciò spiega la formazione degli acetoni nelle ossidazioni limitate. Intanto Butlerow aveva creduto precedentemente di ottenere nell'ossidazione del trimetilcarbinol acido propionico, ciò che contradiceva la regola sopra aaccennata; ripetendo l'esperienza si è ora accorto che non si forma acido propionico, ma bensì acido isobutirico, e che il sale di argento da lui preso per propionato era invece un sale doppio del butirato con acetato, che può anche ottenersi sinteticamente.

N. Beketo ff comunica alcune esperienze fatte insieme a Czernay sulla dissociazione di SH<sub>2</sub> e Se H<sub>2</sub>, allo scopo di provare una sua idea sull'influenza del peso relativo delle molecole sulla loro scomponibilità. HI resta senza composizione a 212°; H<sub>2</sub>S comincia a dissociarsi a 440° (punto di ebollizione dello zolfo) e la dissociazione ascende già al 7 0/0 alla temperatura del rammollimento del vetro, H<sub>2</sub>Se pure al punto di ebollizione del zolfo è dissociato per 47 0/0. Da ciò segue che pei composti dell'idrogene H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se, la dissociazione comincia prima ed è tanto più grande, quanto più elevato è il peso molecolare.

Inoltre Beketoff attira l'attenzione sopra un fatto che è in opposizione all'atomicità attualmente ammessa pel cloro ed il fluoro: nei cloruri doppi dello stagno e del titanio due atomi di cloro sembrano fra loro riuniti e mostrano ancora carattere bivalente. M en delej eff aggiunge a ciò che secondo Marignac in alcuni composti un atomo di fluoro è isomorfo non con mezzo atomo, ma con un intero atomo di ossigeno:  $R_2WO_2FI_4$  ed  $R_2NbOFI_5$  sono isomorfi.

La signorina Anna Wolkow, che volle onorare di sua presenza una delle riunioni, comunicò esperienze ulteriori sulle amidi che si ottengono per l'azione del cloruro di benzoile sulle amidi- dei solfoacidi.

Le amidi acide, di cui la signorina Wolkow ne ha ottenuto ancora altre: N( $C_{10}H_7SO_3$ )( $C_7H_5O$ )H, N( $C_8H_9SO_2$ )( $C_7H_5O$ )H, N( $C_{10}H_{13}SO_2$ )( $C_7H_5O$ )H, e che formano sali coi metalli, danno tutte per l'azione di PCl<sub>5</sub> le cloroanidridi, come p. e.

#### $N(C_7H_7SO_2)(C_7H_5)CI.$

Sulla natura di queste cloroanidridi non si può nulla dire sin ora ; però esse non possono considerarsi come combinazioni del nitrile col cloruro acido p. es.

 $C_7H_5N.C_7SO_2Cl_3^3$  poiche non possono ottenersi ne da questi componenti, ne per l'a-

zione di C7H<sub>5</sub>O.NH<sub>2</sub> sopra C7H<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>Cl. Queste cloronidridi scaldate con carbonato ammonico danno derivati della formola  $[N(X)(X')]NH_2$ .

W reden ha ottenuto un nuovo isomero acido mesocanforico, ed una anidride amido canforica  $C_{10}H_{13}(NH_2)O_3$ ; però sopra questa comunicazione e sulle ricerche di Gustavson sull'azione dei derivati borici sopra quelli fosforici il corrispondente si riserva di occuparsene in un altro resoconto.

Colley aveva precedentemente ottenuto per l'azione del cloruro di acetile sul glicoso un corpo  $C_6H_7(C_2H_3O)_4O_4Cl$  che aveva detto aceto-cloridroso; ora dice che tale composto per l'azione di PhCl<sub>5</sub> fornisce una sostanza cristallizzata che è probabilmente triaceto dicloridroso  $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_3Cl_2$ .

Petrieff comunica delle esperienze sugli azocomposti dei nitrotolueni solido e tiquido. L'azoossitoluene dal nitrotoluene liquido dà derivati mono, bi e trinitrici, mentre quello dal solido dà solamente mono e binitroderivato: anche i bromoderivati dei due azossitolueni sono diversi. Anche i due azotolueni sono differenti, ma danno però trinitroprodotti identici. Degli idroazotolueni quello corrispondente al nitrotoluene liquido fonde ad una temperatura molto più alta di quello corrispondente al solido. Il primo per ossidazione si trasforma con grandi facilità in azoossitoluene e dà cogli acidi molto facilmente sali di toluidina; il secondo subisca difficilmente queste trasformazioni. Le due toluidine che si ottengono sono dal tutto differenti.

Lonatschefsky fa una comunicazione intorno ad un canfene cristallizzato ch'egli ha ottenuto distillando sulla calce il monocloridrato solido dell'essenza di terebentina. Dal monocloridrato liquido e dal bicloridrato solido si ottengono prodotti liquidi solamente. Per l'azione dell'acetato argentico, alcoolato sodico, e ossido di mercurio umido sulla soluzione alcoolica del cloridrato solido, come pure per l'azione dell'amalgama di sodio e dell'ammoniaca sopra i monocloridrati solido e liquido non si riesce ad avere prodotti esenti di cloro.

ll corrispondente accenna anche altre comunicazioni di Werigo, Schulatschenko, Basarow, Lagermark ed altri, il cui sunto però si riserba di fare ulteriormente.

275. Patenti per la Gran Brettagna e l'Irlanda, p. 936.

E. PATERNÒ.

#### Journal für praktische Chemie

Vol. IV fasc. 48° e 49°.

R. BOETTGER E TH. PETERSEN. — Sopra alcuni azocomposti dell'antrachinone, pagina 324-338 (V. Gazz. chim. ital. p. 191).

GUSTAV WUNDER. — Sui composti di stagno e di titanio cristallizzanti dai vetri, pagina 339-349.

I. Composti dello stagno.

Sciogliendo acido stannico nel borace fuso, nel sal di fosforo, od in un miscuglio d'ambedue, ottengonsi tre sorta di cristalli, che furono già descritti dall'autore e da lui ritenuti per cristalli d'acido stannico. Ora l'autore avendo preparato di nuovo una grande quantità di detti cristalli, ed analizzati, trovò che quelli formantisi dal borace fuso sono veramente cristalli tetragonali di acido stannico; ma quelli ottenuti dal miscuglio di borace e sal di solforo corrispondono alla formula  $SuNa_2(PO_4)_2$  e formano piramidi tetragonali; ed infine quelli ottenuti fondendo l'acido stannico nel solo sal di fosforo corrispondono alla formula  $Sn_2Na(PO_4)_3$  e sono romboedri che molto si accostano al cubo.

Il. Composti del titanio.

I cristalli quasi cubici ottenuti fondendo acido titanico con sal di fosforo non sono

tavole quadratiche come aveva detto Rose (1) ma rombiche (91° 44' e 88° 16') e fattane l'analisi l'autore trovò che corrispondono alla formola Ti<sub>2</sub>Na(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Il composto TiNa<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> non si potè ottenere.

GEORG LEUCHS. — Relazione tra il peso specifico e la materia colorante dell'indaco, pag. 349-352.

Dalle determinazioni fatte dall'autore su 49 sorta d'indaco risulta che il peso spe cifico è tanto più piccolo quant'è maggiore la quantità di materia colorante; ad esempio un indaco con circa 56  $0/_0$  di materia colorante aveva peso specifico = 1,324, ed un altro indaco a 27  $0/_0$  di materia colorante, aveva peso specifico = 1,575.

È bene notare che la migliore qualità d'indaco conteneva 60,5  $0/_0$  di materia colorante, e la qualità infima ne conteneva 24  $0/_0$ .

La materia colorante fu determinata con un metodo già proposto dall'autore nel Journal für praktische Chemie (105, 107-113).

AUGUAT FRENZEL. — Ricerche mineralogiche. 2. Lithioforite; 3. Ipoclorite; aggiunta alla Pucherite, p. 353-362.

W. F. GINTL - Sulla preparazione di un cianuro d'ossido di carbonio.

L'A. dichiara che fin dal 1870-71 in una prelezione nel Politecnico di Praga aveva espresse idee concernenti il comportamente del cloruro ed anche del solfuro di carbonile coi cianuri d'argento, piombo, e mercurio, e dice di avere istituito ricerche nella stessa direzione di quelle di Carstanjen e Schertel.

L'A. non avendo potuto ottenere  $COCy_2$  trattando 2AgCy con  $COCl_2$  tentò di prepararlo secondo l'equazione:  $2AgCy+COS=Ag_2S+COCy_2$  e pubblicherà fra breve i risultati delle sue esperienze, dirette ad ottenere mediante il  $COCy_2$  la sintesi di un acido  $C_3H_2O_5$  (forse mesossalico)

$$COC_2N_2 + 4H_2O = C_{3NH_4}OO_4.$$

H. FLECK — Sopra metodi di ricerche chimico-igieniche, p. 364-376.

I. Dimostrazione e determinazione delle sostanze organiche nell'acqua.

Per la ricerca delle sostanze organiche nell'acqua invece di una soluzione di camaleone, che viene scomposta da quasi tutte le sostanze organiche l'autore raccomanda una soluzione alcalina di  $Ag_2O$ , la quale viene ridotta solo in presenza di sostanze organiche facilmente scomponibili, fermentescibili, soggette a putrefazione, e facilmente ossidabili.

La soluzione argentica si prepara versando una soluzione concentrata di 47 gr. di nitrato argentico in un'altra contenente 50 gr. d'iposolfito sodico e 48 gr. d'idrato sodico, e facendo bollire sino a ridurre il tutto ad un litro: si lascia poscia riposare per alcuni giorni e si decanta il liquido che si conserva all'oscuro. Quando vuolsi usare questa soluzione, se ne versano 10 cc. in 100 cc. d'acqua da analizzarsi: in presenza di solfuri solubili formasi a freddo un deposito di Ag<sub>2</sub>S; ed i sali ferrosi o stannosi danno un precipitato di argento metallico: il liquido separato da questi precipitati si fa bollire per circa 10 minuti, e se v'ha presenza di sostanze organiche facilmente scomponibili, separansi flocchi d'argento.

La quantità delle sostanze organiche dedotta dalla perdita di peso che subisce il residuo dello svaporamento dell'acqua quando lo si calcina, non può rappresentare la salubrità dell'acqua stessa, poichè da un la to durante lo svaporamento di questa si perdono le sostanze organiche volatili, e dall'altro lato non tutte le non volatili sono in egual grado fisiologicamente nocive, ma lo sono di più quelle che con maggiore facilità si scompongono. Per tutte queste ragioni sembra preferibile l'uso della soluzione argentica alcalina la quale oltre venir ridotta dalle sostanze organiche più facilmente decomponibili, agisce eziandio sulle volatili : infatti un litro d'acqua proveniente dalla distillazione dell'acqua della Weiseritz, diede gr. 0,060 d'argento ridotto.

(1) Berl. A. Kad. Ber. 1867, 132.

Sono interessanti i risultati di altre esperienze fatte con acqua dell'Elba sopra e sotto Dresda e con acqua della Weiseritz attinta da una cisterna e da un bacino presso rigogliosa vegetazione

	Argento ridotlo dall'acqua	
	non distillata	distillata
Acqua dell'Elba sopra Dresda	gr. 0,120	-gr. 0,025
• sotto •	0,249	> 0,029
Acqua della Weiseritz (cisterna)	) • 0.264	<ul> <li>0,144</li> </ul>
• (bacino)	• 0, <b>162</b>	► 0,0 <b>12</b>

le quali cifre danno anche un'idea delle variazioni subite in diverse circostanze dall'acqua dei flumi.

Il titolo della soluzione argentica si determina o trattando con essa soluzioni fatte con pesi conosciuti di sostanze organiche chimicamente pure, o mediante una soluzione di joduro potassico. Infine l'autore fa notare che invece della soluzione argentica potrebbesi usarne una mercúrica.

II. E. SCHÜRMANN-Contributo per la determinazione dell'ammoniaca nell'acqua dei pozzi e de' fumi, mediante il reagente di Nessler.

A seconda della quantità più o meno sensibile di alcali liberi o di sali alcalini od ammonici nel liquido da usarsi si ottengono mediante la prova colorimetrica risultati diversi che ne rendono completamente illusoria la esattezza : perciò secondo Schürmann non si conosce ancora un buon reagente per l'ammoniaca contenuta nelle acque dei pozzi e dei fiumi.

G. AARLAND ED E. CARSTANJEN-Sull'elettrolisi dell'acido itaconico, p. 376-379.

• Gli autori hanno sottoposto ad elettrolisi una soluzione acquosa perfettamente satura di itaconato potassico : al polo positivo hanno ottenuto un gas che liberato del  $CO_2$  mediante potassa e condotto attraverso un sistema di bottiglie di Woulf esternamente annerite e contenenti soluzione ammoniacale di nitrato argentico, diede un precipitato bianco floccoso che s'attaccava fortemente alle pareti delle bottiglie (proprietà indicata da Liebermann (1) per l'allilene), alla luce ben presto anneriva era formato di aghi microscopici ed umettato con acidi minerali faceva effervescenza e dava odore di allilene : seccato a  $60-70^\circ$  ed analizzato diede risultati conducenti alla formola  $C_3H_3Ag$ .

Scomponendo elettroliticamente l'acido citraconico ed il mesaconico, isomeri dell'itaconico, gli autori sperano di ottenere le altre due modificazioni dell'allilene.

E. W. PREVOST-Sul monocloroacetato ed amidoacetato di fenile, p. 379-380.

Il fenol trattato con  $C_2H_2CIOCI$  dà un prodotto che distilla a 230-235° e dalla cui soluzione alcoolica si ottengono cristalli aghiformi della composizione  $C_6H_5O(C_2H_2CIO)$  cioè fenol monocloracetico : ha odore come il fenci, ha reazione acida, è insolubile nell'alcool ed etere e si fonde a 40°,2.

Se si scalda questo prodotto sopra 140° in tubi chiusi, con soluzione alcoolica di NH<sub>3</sub>, per raffreddamento si depositano molti cristatli, dalla cui soluzione acquosa trattata successivamente con idrato piombico indi con idrogeno solforato, si ottengono aghi bianchi della composizione  $C_6H_5O(C_2H_2NH_2O)$ , cioè fenol amidoacetico : questo ha debole reazione acida, è solubile in acqua, insolubile in alcool ed eterea 129°,5 incomincia a rammollirsi, indi si fa bruno e più fortemente scaldato si scompone: H. KOLBE-Esistenza congetturabile di due ossisolfuri di carbonio, p. 381-382.

L'autore crede che con un atomo di carbonio, uno di solfo ed uno di ossigeno si possano formare due composti, l'uno dei quali sarebbe la combinazione d'un atomo di solfo col radicale CO dell'acido carbonico, cioè (CO)S (ossisolfuro di carbonio); e l'altro sarebbe invece la combinazione d'un atomo di ossigeno col radicale CS del solfuro di carbonio, cioè (CS)O ch'ei chiama acido solfocarbonico,

(1) Ann. Chem. Pharm. 135, 269.

730

Se il primo si forma secondo l'equazione

$$\begin{array}{l} {}^{CN}_{H} \left\{ S + SO_{2OH}^{OH} + H_{2O} = SO_{2OH}^{ONH_{4}} + (CO)S \\ ac. \ solfocianico & ossisolfuro \ di \ carbonio, \end{array} \right.$$

è probabile che il secondo si formi per la seguente:

 $\begin{array}{c} CS \\ H \end{array} N + SO_{OH}^{OH} + H_2O = SO_{OH}^{ONH_4} + (CS)O' \\ ac. isosolfo- cianico \\ carbonico. \end{array}$ 

Inoltre l'autore crede che il composto formantesi conducendo ossisolfuro di carbonio in una soluzione alcoolica di potassa non sia identico ma isomero di quello ottenuto da Debus trattando xantogenato etilico con potassa alcoolica in modo, che

l'uno sarebbe  $(CO)_{OC_2H_5}^{SK}$  e l'altro  $(CS)_{OC_2H_5}^{OK}$ 

A risolvere le importanti questioni fatte sorgere dall'autore, Salomon ha già incominciato una serie di sperienze, i risultati delle quali comunicheremo appena saranno pubblicati.

PROF. GOPPELSROEDER-Determinazione dell'acido nitrico contenuto nelle acque di pioggia, di sorgente, di fume e di lago, p. 383-388.

È una continuazione della memoria di cui si diede il sunto nella nostra Gazzetta (V. pag. 613).

L'autore dalle determinazioni fatte per altri due mesi sull'acqua di pioggia conferma i risultati precedenti, e da esperienze fatte con acqua d'un gran numero di sorgenti e di parecchi flumi, laghi e ruscelli, ottenne che la quantità di  $N_2O_5$  per un litro d'acqua è compresa tra gr. 0,0003 e gr. 0,0133.

THOMAS BOLAS E CH. GROVES. - Sul tetrabromuro di carbonio, p. 388 399.

Scaldando da 180-200° per parecchie centinaja d'ore solfuro di carbonio con bromo formasi un po' di CBr<sub>4</sub>.

Se però alle sostanze reagenti si aggiunge tribromuro d'antimonio od altri bromuri, p. e. di As, Bi, Au, Pt, Cu, Zn, Ni, Fe, Sn, P, ottiensi CBr4 come già hanno indicato gli autori pel tribromuro d'antimonio.

Mentre la bromopicrina in piccola quantità scaldata sopra  $100^{\circ}$  si scompone con forte esplosione, se è in quantità considerevole essa si scompone tranquillamente e lascia un liquido rosso-bruno da cui si depositano tavole di CBr<sub>4</sub>: per l'azione del calore sulla bromopicrina ottengonsi circa 30  $\frac{1}{100}$  di CBr<sub>4</sub>.

Scaldando per 70 ore a  $180^{\circ}$  in tubi chiusi una parte di jodoformio con sei pesi di bromo formasi CBr<sub>4</sub> con sviluppo di HBr.

Scaldando a 130° in tubi chiusi del cloroformio secco con una parte di jodio e tre di bromo, fino, che all'apertura del tubo non siavi più sviluppo di g-s, indi neutralizzando e distillando, il liquido, ottiensi tra 180° e 200° CBr<sub>4</sub> insieme con tracce di CBr<sub>3</sub>Cl (4).

Il tetrabromuro di carbonio ottenuto sia dal solfuro di carbonio sia dalla bromopicrina, sotto la pressione ordinaria bolle a 489,°5 scomponendosi in parte : il suo peso specifico è di 3,42 a 44°. Scaldato a 200° in tubi chiusi, od esposto alla luce solare si scompone.

Per conoscere se nell'azione del bromo e del jodio sul solfuro di carbonio si formasse un composto intermedio il quale per l'eccesso della soda si trasformasse in CBr<sub>4</sub>, gli autori provarono ad aggiungere così poca soda da non rendere alcalina la soluzione: l'olio separato e seccato distilla la maggior parte tra 150 e 165° ed una determinazione di solfo diede 7,81 % mentre CBr<sub>2</sub>S richiede 15,69 %: l'odore era simile a quello di CCl<sub>2</sub>S, e l'olio trattato con eccesso di soda si trasformo in CBr<sub>4</sub>.

(1) Paternó scaldando in tubi chiusi un miscuglio di bromo e cloroformio aveva già ottenuto il composto CCl<sub>3</sub>Br. (V. Gazz. Chim. p. 593), G. P. Se si scalda a 400° CS<sub>2</sub> con joduro di bromo, acqua ed eccesso di bromo, esso si scompone completamente : all'apertura del tubo sviluppasi molto HBr mescolato probabilmente con un po' di COBr<sub>2</sub>.

Azione dell'ossalato argentico sul tetrabromuro carbonico.

Scaldando insieme queste due sostanze avviene una viva reazione con sviluppo dl gas e formazione d'un corpo d'odore irritante : gli autori avendo sperimentato con 2 grammi di bromuro e 4 di ossalato ebbero una forte esplosione.

Azione delle ammoniache sul bromuro di carbonio.

Scaldando anilina col bromuro di carbonio formasi bromidrato di trifenilguanidina:

$$\begin{array}{c} & & & & & & \\ 6C_6H_5NH_2+CBr_4=(C_6H_5)_3 \\ & & & H_2 \\ & & & H_2 \end{array}$$
  $N_3Br+3C_6H_5.NH_2.H,Br.$ 

questi prodotti bolliti con alcali lasciano in libertà le basi, di cui-l'anilina se ne va col vapore acquoso e la trifenilguanidina rimane: di questa fu analizzato il composto platinico

$$2\left\{\begin{array}{c} C\\ C_{6}H_{5} \\ H_{3} \end{array}\right\} N_{3}Br \right\} PtCl_{4}$$

Azione dell'ammoniaca sul bromuro di carbonio. Scaldando a 100º in tubi chiusi ammoniaca alcoolica e bromuro ottiensi bromoformio. Azione dell'alcool su bromuro di carbonio.

Scaldando a 100° una soluzione alcoolica di bromuro si ha:

## $CBr_4+C_2H_6O=CHBr_3+HBr+C_2H_4O.$

Riottenimento del bromo dai residui.

La soluzione alcalina contenente bromo si tratta con cristalli di cromato acido di potassa, indi vi si lascia lentamente gocciolare acido solforico un po' concentrato: passata la viva reazione si distilla.

Gli autori fanno infine osservare d'aver usato con vantaggio, lavorando col bromo, il filtro costruito da Stenhouse con carbon di legno.

H. KOLBE ED H. TAPPEINER - p. 399-412.

Sono due articoli di Kolbe ed uno di Tappeiner intorno alla formazione dell' urea per ossidazione delle sostanze albuminoidi con permanganato potassico.

Nel 4836 Béchamp pubblicò (1) d'aver ottenuto urea ossidando albumina, fibrina, ecc. con permanganato potassico: però Staedeler l'anno successivo (2) avendo ripetuto quelle sperienze non ebbe traccia di urea. Più tardi Béchamp pubblicò (3) un altro metodo di preparazione dell'urea, il quale pure provato da Loew (4) non diede risultato favorevole. Infine Ritter (3) avendo presentato all'accademia di Francia una nota sulla formazione dell'urea per ossidazione delle sostanze albuminoidi, confermando i risultati avuti da Béchamp, diede occasione a quest'ultimo di pubblicare nei *Comptes rendus* (6) alcune osservazioni sull'argomento.

In presenza dei risultati avuti da Béchamp e da Ritter in contraddizione con quelli di Staedeler e di Loew, Tappeiner volle ripetere le sperieuze di Béchamp dapprima esattamente secondo le prescrizioni di questo chimico, ed infine mutando un po' il metodo: tutte le sperienze diedero risultato negativo.

A risolvere definitivamente la questione bastava forse un'analisi della sostanza ottenuta da Béchamp e da Ritter : ma appunto nessuno di questi chimici si diede la pena di farla.

H. KOLBE — Sulla scomposizione de' solfuri solubili mediante acqua, p. 412-417.

(1) Ann. de. Chimie et de Physiqne t. 3; p. 348.

- (2) Journ. für prak. (h. 72, 251 485),
- (3) Comptes randus t. 70; p. 866.
- (4) Journ. für prak. Ch. [2] 2, 289.
- (5) Comptes rendus t. 73; p. 1219.
- (6) t. 73; p. 1323.

I.

Nelle sue ricerche termochimiche J. Thomsen ha ottenuto per l'H<sub>2</sub>S i seguenti rimarchevoli risultati.

• Se un equivalente di soda, barite, od ammoniaca in soluzione acquosa si satura con  $H_2S$  sciolto in acqua, il calore sviluppato aumenta proporzionalmente alla quantità dell'acido fino a che questo raggiunga i due equivalenti. Al di là di questo limite non si ha sensibile aumento nel calore sviluppato.

• Il calore sviluppato neutralizzando barite, soda, ed ammoniaca, con H<sub>2</sub>S è per una costante più piccolo di quello prodotto dalla neutralizzazione con HCl.

• L'H<sub>2</sub>S devesi ritenere come un acido monobasico della formola H.SH in cui solo un equivalente d'idrogeno per via umida può essere sostituito con Ba, Na od Am.

• Le soluzioni acquose de' solfuri normali, ad es. solfuro sodico, si devono considerare come miscugli di idrati e solfidrati: nelle soluzioni acquose esistono solamente solfidrati della formola R.S.H; il radicale S.H funziona come il Cl nell'HCl.

Dall'analogia coll'  $H_2S$  consegue che l'acqua devesi pure considerare come acido monobasico H.OH la cui formula è in piena analogia colle idee dominanti nella Chimica moderna.

La proposizione di Thomsen che nelle soluzioni acquose i solfuri metallici esistono solo come solfidrati, concorda col fatto che BaS bollito con acqua, per raffreddamento lascia depositare cristalli di solfidrato baritico e di idrato: nullameno Kolbe pensa che quella proposizione sia giusta solo limitatamente.

Se si satura con  $H_2S$  un volume di soluzione concentrata d'idrato sodico, indi vi si aggiunge un'altro volume di soluzione sodica, per riposo si ottengono abbondanti cristalli regolari che si ritengono di questa formola  $Na_2S+9H_2O$  ma che si possono considerare come  $NaSH+NOH+8H_2O$ : secondo Thomsen la loro soluzione acquosa dovrebbe contenere solfidrato ed idrato.

Se questa ipotesi fosse giusta, quella soluzione acquosa scaldata con soluzione di etilsolfato potassico dovrebbe dare etilsolfidrato e non solfuro d'etile. Nel fatto insieme col solfuro etilico, ottiensi molto mercaptan.

Queste osservazioni già note da molto tempo diedero occasione a Kolbe di far cercare da Müller, suo scolare, se ed in quale grado la diluzione delle due soluzioni di solfuro sodico e di solfato etilpotassico, ha influenza sulle quantità relative del mercaptan e solfuro etilico risultanti. Tali sperienze hanno dimostrato che si ottiene tanto più solfuro etilico quanto meno acqua si adopera, e l'opposto pel mercaptan.

Se, come crede Thomsen, la soluzione acquosa di solfuro sodico contenesse invece un miscuglio di solfidrato e di idrato, avrebbesi dovuto ottenere col solfato etilpotassico non solfuro d'etile ma solamente solfidrato.

Pertanto dovrebbesi modificare la proposizione di Thomsen come segue i solfuri metallici solubili, sciolti nell'acqua provano una scomposizione parziale in idrato e solfidrato, la quale però si fa in iscala tanto più larga quanto maggiore è la quantità dell'acqua, ed in diverso grado pei diversi metalli.

Se Thomsen invece di operare con soluzioni molto diluite avesse usato soluzioni più concentrate avrebbe ottenuto diversi valori termochimici.

Per quanto precede non si possono con ragione considerare l'idrogeno solforato e. l'acqua come acidi monobasici.

H. KOLBB. - Sull'azione riducente dell'idrogeno assorbito dal palladio, p. 418-419.

È una notizia preliminare di alcune sperienze eseguite da M. Saytzeff per Kolbe.

Facendo passare clorobenzile ed idrogeno sopra palladio un po' fortemente scaldato, si ha sviluppo di HCl e formazione d'un olio inalterabile colla soda diluita, di odore aggradevole d'olio di mandorle amare, che con solfito acido sodico dà un composto oristallizzabile e che oltre aldeide benzilica sembra contenere anche alcool benzolco: usando spugna di platino invece del palladio, questa trasformazione non avviene.

Inoltre facendo passare sul palladio vapori di nitrobenzina con idrogeno, si ottiene anilina. Saytzeff è ora occupato a trasformare l'acido benzoico od almeno la sua anidride in alcool benzilico, l'acido acetico in alcool etilico, ecc. G. PISATI.

Digitized by Google

.

.

•

•

.

ī

Renewable by telephone	A ONE	Hildebrand Hall	642-3753 3 6 <b>USE</b>
	Re	newable by teleph	one
	DUE	AS STAMPED BE	LOW
UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY			